

T H E S E

présentée

A LA FACULTE DES SCIENCES D'ORSAY

Université de Paris-Sud

pour obtenir

le grade de Docteur ès Sciences Physiques

par

Bernard CABANE

Thèse : Corrélations d'orientation et de position dans quelques liquides
organisés.

soutenue le 25 juin 1971 devant la commission d'examen :

MM. J. FRIEDEL

Président

P.G. de GENNES)

P. RIGNY)

G. WEILL)

Examineurs

T H E S E

présentée

A LA FACULTE DES SCIENCES D'ORSAY

Université de Paris-Sud

pour obtenir

le grade de Docteur ès Sciences Physiques

par

Bernard CABANE

Thèse : Corrélations d'orientation et de position dans quelques liquides
organisés.

soutenue le 25 juin 1971 devant la commission d'examen :

MM. J. FRIEDEL

Président

P.G. de GENNES)

P. RIGNY)

G. WEILL)

Examineurs



Je tiens, d'abord, à remercier très chaleureusement Messieurs les Professeurs J. Friedel et P.G. de Gennes qui m'ont dirigé, aidé, conseillé, et encouragé. Leurs suggestions sont, en fait, à la base de cette thèse.

Je remercie aussi Monsieur le Professeur Froidevaux, qui m'a accueilli dans son groupe de Résonance Magnétique Nucléaire.

Le travail sur les cristaux liquides qui est présenté ici est le résultat des astuces de P. Rigny et M. Weger, et du dynamisme expérimental de H. Alloui. Celui sur le tellure liquide est du essentiellement à une main de M. Breuil et G. Tourand, lancée à la suite d'une petite réunion sur les métaux liquides organisée à Orsay par F. Cyrot. Je crois que leur part à tous dans cette thèse est fondamentale.

Je tiens également à remercier MM. S. Candau, W.G. Clark, B. Deloche G. Dresselhaus, Kerlat, C. Potard, et G. Weill qui m'ont fait bénéficier de leur travail et de nombreuses discussions.

Il faut faire aussi une mention particulière pour C. Besnainou, avec qui j'ai lutté (comme dit la légende, "il n'est pas nécessaire d'espérer pour entreprendre ...") contre une électronique révoltée et parfois insaisissable ("... ni de réussir pour persévérer"). J'en profite pour remercier aussi M. Gauthereau, sur les robustes épaules duquel repose la bonne marche technique du groupe, Mme Guio qui a subtilement tapé un manuscrit parfois ténébreux, ainsi que l'ensemble du personnel administratif et technique du laboratoire.

Enfin, Je voudrais rendre hommage à l'obscur dévouement de tous ceux dans ce laboratoire qui m'ont prêté un grand nombre d'appareils qui me faisaient cruellement défaut : "Nécessité fait gens méprendre, et faim sail-
lir le loup du bois".

Livre d'images des rêves lourds,
Tourne la page et l'éternel retour.

(Bon vieux folklore français)

ETUDE PAR RELAXATION SPIN-RESEAU DE LA
FONCTION D'AUTOCORRELATION DES ORIENTATIONS
DANS UN CRISTAL LIQUIDE NEMATIQUE



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41553006_0001

I. INTRODUCTION

A. ORDRE A LONGUE DISTANCE

. Si on considère d'abord un matériau formé de molécules à peu près sphériques, il semble que les forces responsables des corrélations entre les orientations de molécules voisines ne devraient pas être très grandes ; CH_4 (méthane), C_6H_{12} (cyclohexane) sont de bons exemples de ce genre de molécules. Dans ces matériaux, les barrières de potentiel qui fixent les orientations des molécules sont beaucoup plus petites que celles qui fixent leurs positions, et des énergies thermiques relativement faibles permettent de créer un désordre orientationnel important. A basse température, le système forme une phase ayant à la fois un ordre orientationnel et un ordre translationnel à longue distance. Lorsqu'on introduit suffisamment d'énergie thermique dans le système, il perd son ordre orientationnel : on obtient un "cristal plastique", où les molécules peuvent tourner relativement librement, mais restent fixées dans une cage formée par leurs plus proches voisins. A température plus élevée, le système perd aussi l'ordre des positions (= fusion) : on obtient un liquide moléculaire assez classique (1) (2).

. Pour des molécules plus allongées, les barrières orientationnelles deviennent comparables aux barrières pour les positions, et les 2 transitions (désordre de position et désordre d'orientation) coalescent : c'est le cas de la plupart des corps organiques (1) (2).

. Enfin, si on peut fabriquer des composés où les barrières orientationnelles sont nettement plus grandes que les barrières de translation, on a une inversion de l'ordre des 2 transitions (1) : le corps a d'abord une transition où il perd l'ordre des positions mais conserve un ordre à longue distance pour les orientations des molécules, puis une autre transition où il perd aussi cet ordre orientationnel à longue distance (fig.1). La phase intermédiaire est un liquide anisotrope (désordre des positions = fluidité - ordre à longue distance des orientations = anisotropie macroscopique de l'échantillon) ; on l'appelle cristal liquide nématique (3). La phase haute température est un liquide sans ordre orientationnel à grande distance : on l'appelle phase isotrope.

D'autres phases intermédiaires peuvent exister, où le corps garde en

plus de l'ordre des orientations, un ordre partiel des positions : ce sont des cristaux liquides smectiques (3) .

En général, il ne suffit pas de prendre des molécules rigides et allongées pour assurer l'existence d'une phase nématique. En effet, si ces molécules ont une forme assez régulière et symétrique, elles sont assez "heureuses" dans une structure cristalline : le point de fusion de ces corps est donc assez élevé, et, en fait, supérieur à la température d'une transition nématique-isotrope éventuelle.

Par exemple :	naphtalène = 	$T_f = 80^\circ\text{C}$
	anthracène = 	$T_f = 216^\circ\text{C}$
	naphtacène = 	$T_f = 335^\circ\text{C}$

Ainsi, il semble que, pour fabriquer un nématique, il faille :

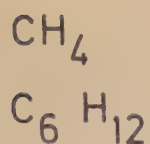
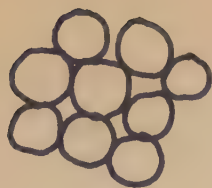
- soit prendre des molécules assez tordues pour qu'elles soient assez "malheureuses" dans une structure cristalline : c'est le cas de la plupart des nématiques thermotropiques (fig.2)
- soit utiliser des systèmes binaires :
 - . polypeptides en bâtonnets en solution dans un solvant organique
 - . molécules amphiphiles, mais alors on obtient plutôt des systèmes smectiques.

B. EXTENSION SPATIALE ET TEMPORELLE DES CORRELATIONS D'ORIENTATION

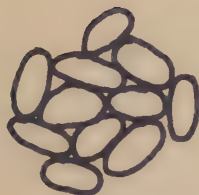
Afin d'avoir une description un peu plus détaillée de l'importance des corrélations d'orientation à diverses températures, on part d'un système hypothétique ayant un ordre orientationnel total, et on introduit progressivement le désordre thermique :

a) Pour un système de molécules à peu près sphériques, on va exciter des réorientations de chaque molécule à l'intérieur d'une cage instantanée formée par ses plus proches voisines (4) (2). Pour des températures T de l'ordre du point triple (c'est à dire très supérieures aux températures permettant le franchissement des barrières orientationnelles : $T \sim T_{\text{transl.}} \gg T_{\text{rot.}}$), le désordre orientationnel introduit ainsi dans le liquide est pratiquement total ;

...



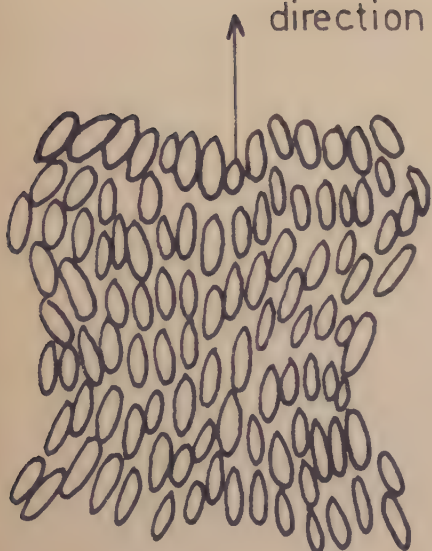
désordre de rotation plus facile que le désordre de translation.



naphtalène

couplage entre le désordre de rotation et le désordre de translation.

direction de l'alignement macroscopique

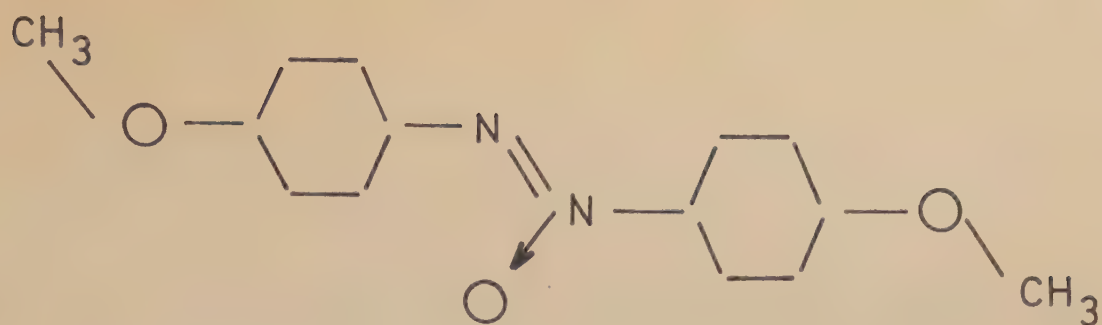


nématique ; fluctuations d'orientation découplées du désordre de position.

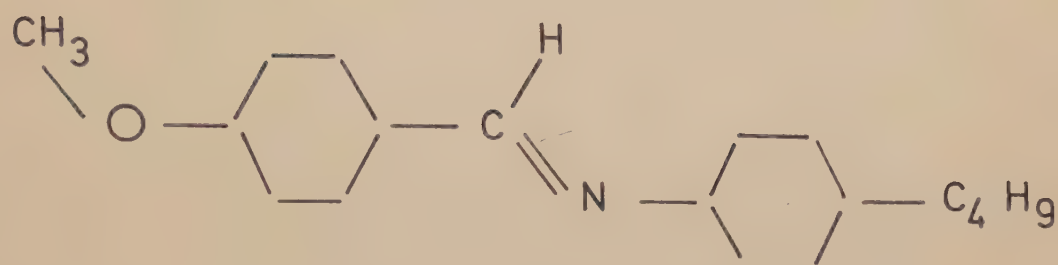


phase isotrope d'un nématique.

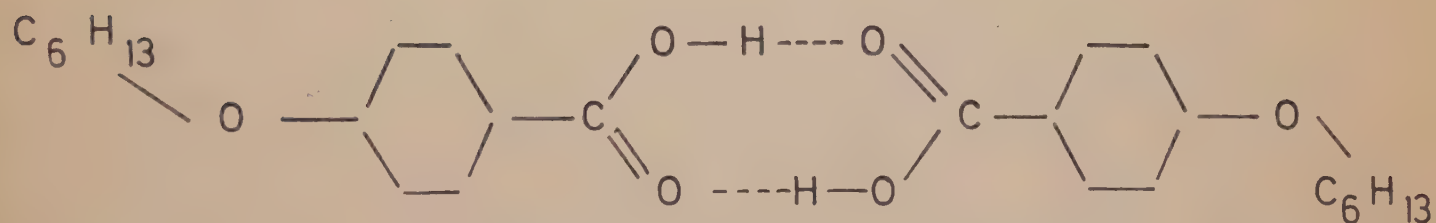
PAA solide $\xrightarrow{120^{\circ}\text{C}}$ nématique $\xrightarrow{136^{\circ}\text{C}}$ isotrope



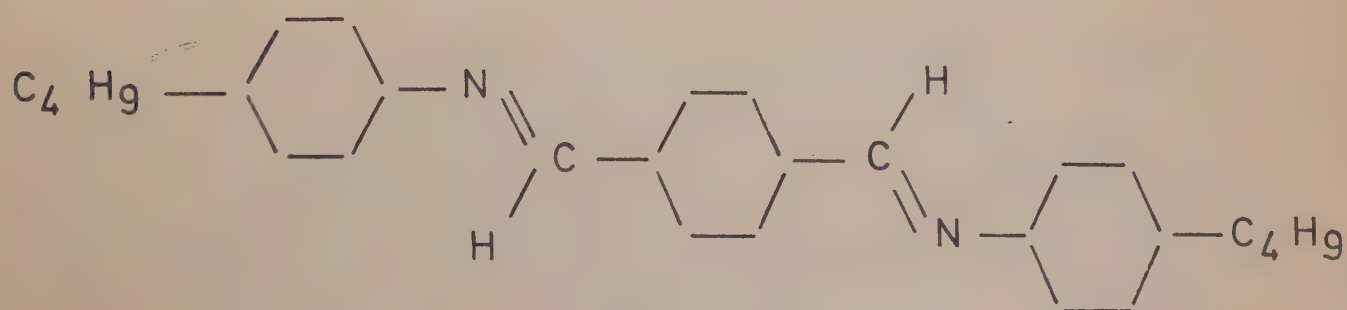
MBBA solide $\xrightarrow{19^{\circ}\text{C}}$ nématique $\xrightarrow{47^{\circ}\text{C}}$ isotrope



PHBA solide $\xrightarrow{106^{\circ}\text{C}}$ nématique $\xrightarrow{153^{\circ}\text{C}}$ isotope



TBBA solide $\xrightarrow{113}$ smect B $\xrightarrow{144}$ smect C $\xrightarrow{172}$ smect A $\xrightarrow{199}$ nem $\xrightarrow{236}$ iso



les corrélations d'orientation entre molécules voisines peuvent être négligées (sauf sur des échelles de temps correspondant aux collisions entre molécules).

b) Pour un liquide de molécules un peu allongées, on a un couplage du désordre de rotation avec le désordre de translation (fig.1). Les corrélations d'orientations entre molécules voisines sont importantes aux densités usuelles (c'est à dire près du point triple), mais leur portée dans l'espace (de l'ordre de la longueur des molécules) et dans le temps (10^{-11} à 10^{-12} sec) est réduite.

c) Pour des molécules nettement plus longues (longueur/diamètre > 3) et rigides, les barrières orientationnelles sont trop élevées pour permettre des réorientations individuelles des molécules : près du point triple du liquide, le volume libre par molécule est faible (la densité est seulement 10% plus faible que celle du solide) et un changement d'orientation d'une molécule par rapport à ses voisines correspondrait à une fluctuation de densité trop importante. Les orientations de molécules voisines sont donc fortement corrélées, et les réorientations sont permises essentiellement par des mouvements collectifs de plusieurs molécules. Il semble ainsi que ces processus orientationnels devraient avoir une longueur d'onde nettement plus grande que la longueur d'une molécule (c'est une autre manière de dire qu'ils sont collectifs), et aussi être beaucoup plus lents que les rotations des molécules dans les cas a) et b). Autrement dit, les corrélations d'orientation ont vraisemblablement une extension spatiale et temporelle importante dans ces liquides. Ce genre de comportement est assez évident dans la phase isotrope des divers liquides nématiques (5) (fig.1)

d) Dans le cas particulier de la phase anisotrope des nématiques, il existe aussi un ordre à longue distance des orientations, donc une corrélation moyenne non nulle même pour des distances très grandes ou des temps très longs. Le désordre orientationnel consiste en fluctuations collectives de l'orientation de l'alignement local des molécules autour de la direction de l'anisotropie macroscopique du matériau (fig.1) (6).

e) La transition entre la phase isotrope et la phase anisotrope des nématiques correspond à l'installation d'un ordre orientationnel à longue distance. Il y a donc, à la transition, un changement complet des propriétés macroscopiques du matériau, et en particulier des corrélations pour des longues distances ou des temps longs. Cependant les changements de volume spécifique et d'entropie à la

transition sont très faibles (à peu près 5 % de ceux qu'on observe à la fusion (7). Ceci suggère que si on se place à l'échelle d'une molécule, il n'y a pas beaucoup plus de liberté orientationnelle dans la phase isotrope que dans la phase nématique ; sur ces échelles d'espace (10^{-7} cm) ou de temps (10^{-11} sec), on ne sait donc pas bien distinguer la phase isotrope et la phase anisotrope.

D'une manière plus générale, la forme des corrélations d'orientation dans la phase isotrope dépend essentiellement de l'échelle à laquelle on regarde le matériau. On peut essayer de donner une description qualitative de cette dépendance en définissant :

- une dimension ξ caractérisant la décroissance spatiale des corrélations d'orientation : ceci ne signifie pas que le liquide est formé de petits domaines ordonnés de dimension moyenne ξ , mais plutôt que la corrélation moyenne entre 2 molécules situées respectivement en r et r' décroît comme

$$G(r, r') \propto \frac{e^{-|r-r'|/\xi}}{|r-r'|}$$

- un temps τ caractérisant la décroissance dans le temps de ces corrélations, ou le temps de vie moyen de cet ordre à courte distance :

$$G(t) \propto e^{-t/\tau}$$

Si on regarde le liquide sur des distances nettement plus petites que ξ , et sur des temps beaucoup plus courts que τ , on s'attend à trouver un comportement typique de la phase ordonnée. Au contraire, pour des distances et des temps beaucoup plus grands que ξ et τ , on s'attend à voir essentiellement le désordre orientationnel de la phase isotrope.

C. METHODES D'ETUDE DES FLUCTUATIONS D'ORIENTATION

Quelles informations expérimentales peut-on obtenir sur les dimensions caractéristiques ξ et τ de l'ordre à courte distance dans la phase isotrope d'un nématique ?

- La largeur de la raie Rayleigh dépolarisée donne le temps de vie moyen des fluctuations d'orientation de l'anisotropie diélectrique du liquide dans des domaines de dimensions comparables à la longueur d'onde utilisée. On peut ainsi espérer mesurer le temps de vie des fluctuations orientationnelles de grande longueur d'onde (8).

- La mesure de la vitesse de relaxation spin-réseau $\frac{1}{T_1}$ en RMN (9) donne la densité spectrale à la fréquence nucléaire ω_n des mouvements d'une molécule. Si on peut mesurer cette densité spectrale $J(\omega_n)$ pour toutes les valeurs de ω_n situées dans la gamme de fréquences des mouvements des molécules, on obtient aussi la fonction d'autocorrélation $G(t)$ des mouvements d'une molécule, qui est la transformée de Fourier de $J(\omega_n)$:

$$\frac{1}{T_1} \propto J(\omega_n) \propto \int G(t) e^{-i\omega_n t} dt$$

Dans ce cas on espère que les mouvements dominants pour la relaxation nucléaire sont les fluctuations d'orientation des molécules, et que la fonction d'autocorrélation $G(t) = \langle \theta(0), \theta(t) \rangle$ de ces orientations moléculaires est reliée à la durée moyenne τ des corrélations d'orientation.

La mesure directe de ξ est beaucoup plus difficile que celle de τ . Cependant, on peut estimer la valeur de ξ à partir de celle de τ s'il existe une relation de dispersion reliant la longueur d'onde et la durée de vie des fluctuations d'orientation.

On peut obtenir des définitions beaucoup plus significatives de ξ et τ , ainsi que la relation de dispersion qui les relie à partir d'une théorie phénoménologique de l'ordre à courte distance dans la phase isotrope due à de GENNES (5). Une version très schématique de cette théorie est présentée dans la section III.

II. RESULTATS EXPERIMENTAUX

- A. Au voisinage d'une transition du 2^o ordre, on trouve généralement des comportements critiques des temps de relaxation et des longueurs de corrélation associés au degré d'ordre (10). La transition nématique - isotrope n'est pas tout à fait du 2^o ordre : ΔV et ΔS (accroissement de volume et d'entropie à la transition) sont non nuls, mais néanmoins très petits (7). On s'attend donc à trouver près de la transition dans la phase isotrope d'un nématique des variations assez dramatiques du temps de relaxation τ de l'ordre orientationnel à courte distance et de la longueur de corrélation correspondante ξ .
- B. Pour que ces phénomènes critiques soient observables en RMN, il faut que la vitesse de relaxation $\frac{1}{T_1}$ soit dominée par les fluctuations d'orientation des molécules (les mouvements de translation n'ont pas de raison d'avoir un comportement critique près de la transition nématique - isotrope car, pour un nématique, le désordre orientationnel et le désordre de translation sont peu couplés). Les premières mesures de T_1 dans les nématiques ont été faites sur les protons (11), qui donnent un signal facilement observable. Ces résultats sont cependant peu utilisables pour l'étude des fluctuations d'orientation car beaucoup d'autres mouvements de la molécule contribuent à la relaxation spin réseau $\frac{1}{T_1}$:
- les déplacements relatifs de molécules voisines (diffusion de translation) modulent les interactions dipolaires entre les protons de différentes molécules (interactions dipolaires intermoléculaires). Ces mouvements sont assez rapides ($\sim 10^{-10}$ sec.) et donnent une contribution indépendante de la fréquence à $\frac{1}{T_1}$.
 - les mouvements des chaînes aliphatiques généralement accrochées aux extrémités des molécules du nématique sont en général beaucoup plus amples et plus rapides que ceux du corps rigide de la molécule ; ils peuvent aussi contribuer à la relaxation de tous les protons (par diffusion de spin).
 - la relaxation par d'éventuelles impuretés paramagnétiques (radicaux libres provenant de molécules brisées) peut être importante, car les temps de relaxation des protons sont longs.

- enfin, il y a tellement de protons non équivalents sur une molécule que le spectre (12) et la dynamique de spins (14) sont très complexes; ceci rend l'interprétation des mesures de T_2 et $T_{1\rho}$ très difficile.

Afin d'obtenir des résultats plus faciles à interpréter, nous avons étudié les noyaux d'azote N^{14} qui sont situés au centre de la molécule de para-azoxyanisole (PAA) (13) (Fig.2). Par rapport aux protons, cette résonance a le désavantage d'être beaucoup plus faible. Par contre, la plupart des propriétés statiques et dynamiques de la résonance de l'azote sont dominées par l'interaction quadrupolaire du noyau N^{14} avec l'environnement électronique local (9). Cette interaction quadrupolaire est très forte (de l'ordre de $3MH_z$ contre 20KHz pour les interactions dipolaires entre protons et 200 Hz pour les interactions dipolaires entre noyaux d'azote). Elle couple directement l'orientation du noyau (et celle de son spin) à l'orientation de la molécule (9); la relaxation des noyaux d'azote provient donc essentiellement des fluctuations d'orientation de la molécule. De plus, ces noyaux sont bien fixés au centre de la molécule: les fluctuations d'orientation auxquelles ils sont sensibles sont bien celles du corps rigide de la molécule. Enfin, l'effet concurrent de la relaxation par les impuretés paramagnétiques est négligeable, car les vitesses de relaxation dues à ces interactions quadrupolaires sont grandes ($\sim 10^{-4}$ sec).

Il y a cependant une difficulté pour l'interprétation de la relaxation des noyaux d'azote: les orientations des gradients de champ responsables des interactions quadrupolaires ne sont pas parallèles à l'axe long de la molécule. Ainsi, en général, les fluctuations de l'orientation de l'axe long de la molécule ne sont pas les seuls mouvements qui relaxent les noyaux d'azote: Les mouvements de rotation autour de cet axe peuvent également être efficaces. Dans la limite où la rotation de la molécule autour de son axe est beaucoup plus rapide que les fluctuations d'orientation de cet axe, on peut cependant montrer que seule la composante axiale des gradient de champ est importante, et que la composante transversale, complètement moyennée, a un effet négligeable (15).

Cette hypothèse est assez raisonnable dans un liquide nématique: à cause des fortes corrélations d'orientation, les fluctuations d'orientation des axes des molécules sont lentes ($\sim 10^{-8}$ sec d'après les relations de dispersion reliant la longueur d'onde et la fréquence de ces fluctuations (6)) par rapport aux rotations autour de cet axe ($\sim 10^{-10}$ sec d'après la viscosité ou le coefficient de diffusion) (16) (17).

C. Techniques expérimentales

Deux temps de relaxation spin-réseau ont été mesurés (13) :

- le temps de relaxation T_1 de l'aimantation nucléaire longitudinale, qui donne la densité spectrale des fluctuations d'orientation à la fréquence nucléaire ω_n (9) : $\frac{1}{T_1} \propto J(\omega_n)$

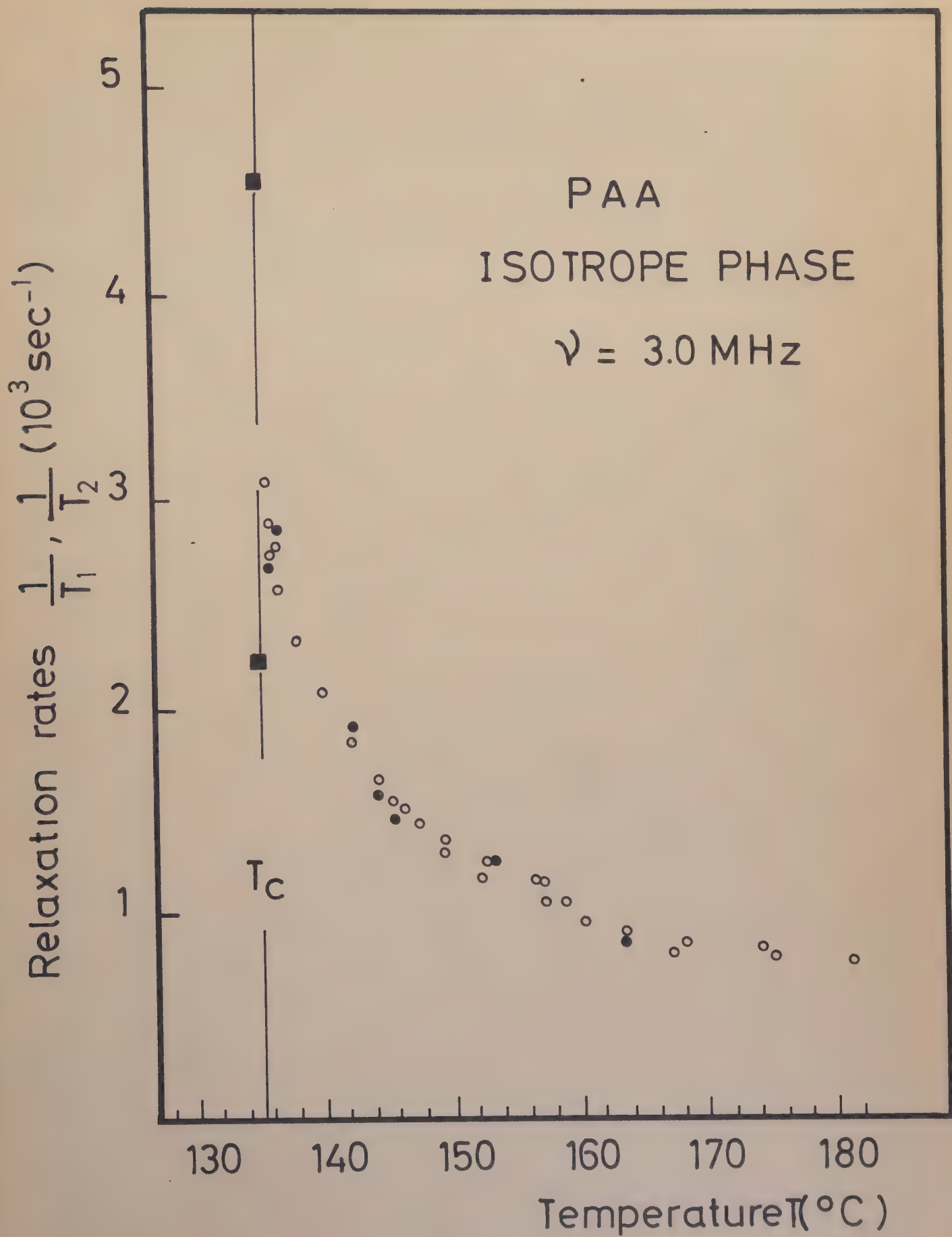
- le temps de relaxation T_2 de l'aimantation nucléaire transversale, qui donne la densité spectrale des fluctuations d'orientation à fréquence nulle (9) :

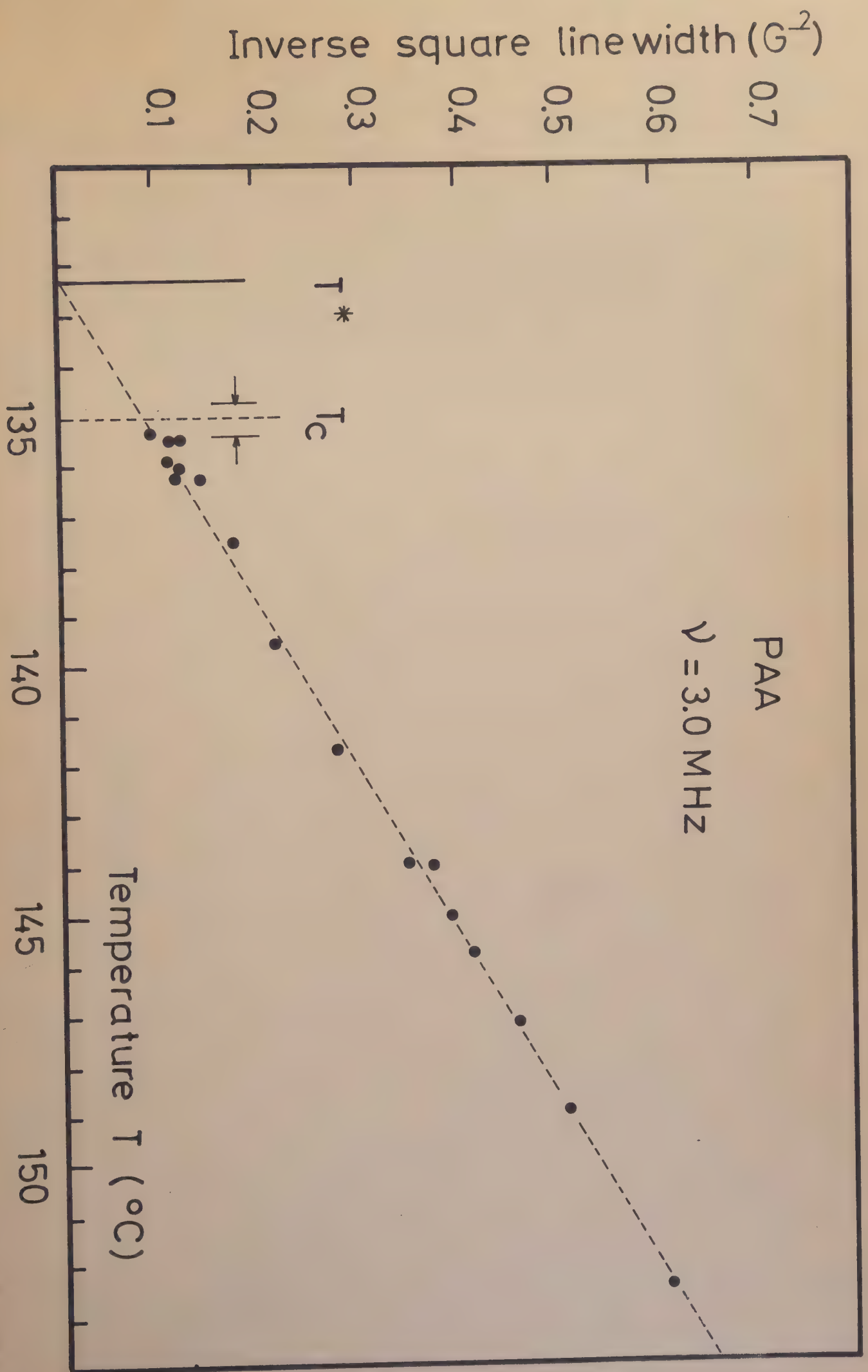
$$\frac{1}{T_2} \propto J(0)$$

En fait, T_2 a été calculé d'après la largeur de raie ΔH : les autres causes d'élargissement sont négligeables dans le cas des raies observées dans la phase isotrope (largeur de raie de l'ordre de 1 gauss). La raie de résonance était tracée en faisant la transformée de Fourier du signal de précession libre obtenu après une impulsion (9) (18). Cette méthode permet d'obtenir, pour des noyaux ayant des T_1 courts, des rapports signal/bruit très supérieurs à ceux d'un spectromètre continu, et permet aussi une mesure précise de T_1 (en envoyant au préalable une impulsion de saturation). En phase isotrope, le rapport signal/bruit obtenu était de l'ordre de 20 à 50, suivant la largeur de raie, après une intégration sur 10 minutes ; à l'oscilloscope, après une impulsion, le signal/bruit pour l'observation de la précession libre était de l'ordre de 1. Les précisions correspondantes sur les largeurs de raie sont de l'ordre de 5% et sur les T_1 de l'ordre de 10%. En phase nématique, les signaux sont beaucoup plus petits car des gradients de température assez faibles suffisent à créer des élargissements inhomogènes importants. Un four à faible inertie thermique et grande homogénéité de température ($< 0.1^\circ\text{C}$ sur l'échantillon) a été utilisé ; il est représenté sur la figure 8.

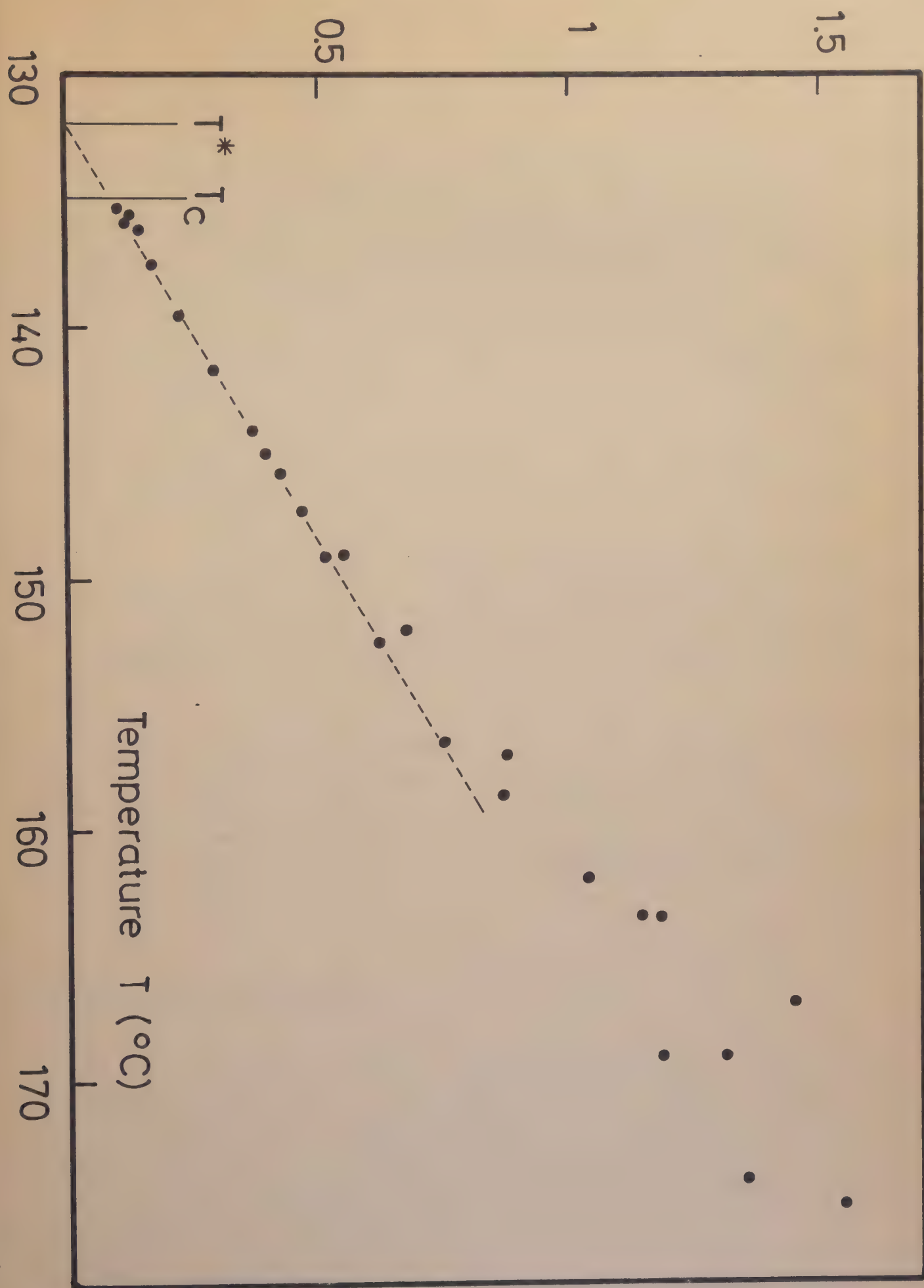
D. Résultats en phase isotrope

Le spectre d'absorption pour les noyaux d'azote du liquide nématique paraxoanisole (PAA) dans la phase isotrope se compose d'une seule raie Lorentzienne (19). Cette raie est centrée sur la valeur du champ magnétique correspondant au rapport gyromagnétique de l'azote : en effet la partie statique des interactions quadripolaires est totalement moyennée par les mouvements de la





Inverse square linewidth (G^{-2})



molécule, et ne donne ni déplacement ni dédoublement de la raie. Ceci implique que sur une échelle de temps correspondant aux fréquences quadrupolaires (10^{-6} sec) les mouvements de la molécule sont vraiment isotropes. Les valeurs mesurées de $\frac{1}{T_1}$ (points) et $\frac{1}{T_2}$ (cercles) à 3MHz sont montrées sur la figure 3. A première vue, il semble que :

- dans les limites des erreurs expérimentales, $\frac{1}{T_1} = \frac{1}{T_2}$. Ceci suggère que, dans la phase isotrope de PAA, les vitesses de relaxation spin-réseau sont indépendantes de la fréquence entre 0 et 3MHz (9)
- les vitesses de relaxation divergent quand on s'approche de la température de transition T_c .

Afin de voir si cette divergence peut être décrite par un exposant critique simple, on a porté sur la figure 4 le carré des temps de relaxation T_2 (c'est à dire l'inverse du carré des largeurs de raie ΔH) en fonction de la température. On voit que les points expérimentaux suivent une loi du type :

$$T_2^2 \propto T - T^*$$

où T^* est une température légèrement inférieure à T_c . La figure 5 montre les résultats sur une plus large gamme de température : des déviations par rapport à la loi précédente apparaissent à haute température. Il ne s'agit pas d'un mécanisme de relaxation additionnel, car les vitesses de relaxation observées sont plus faibles que celles correspondant à une extrapolation de la loi $T_2^2 \propto T - T^*$.

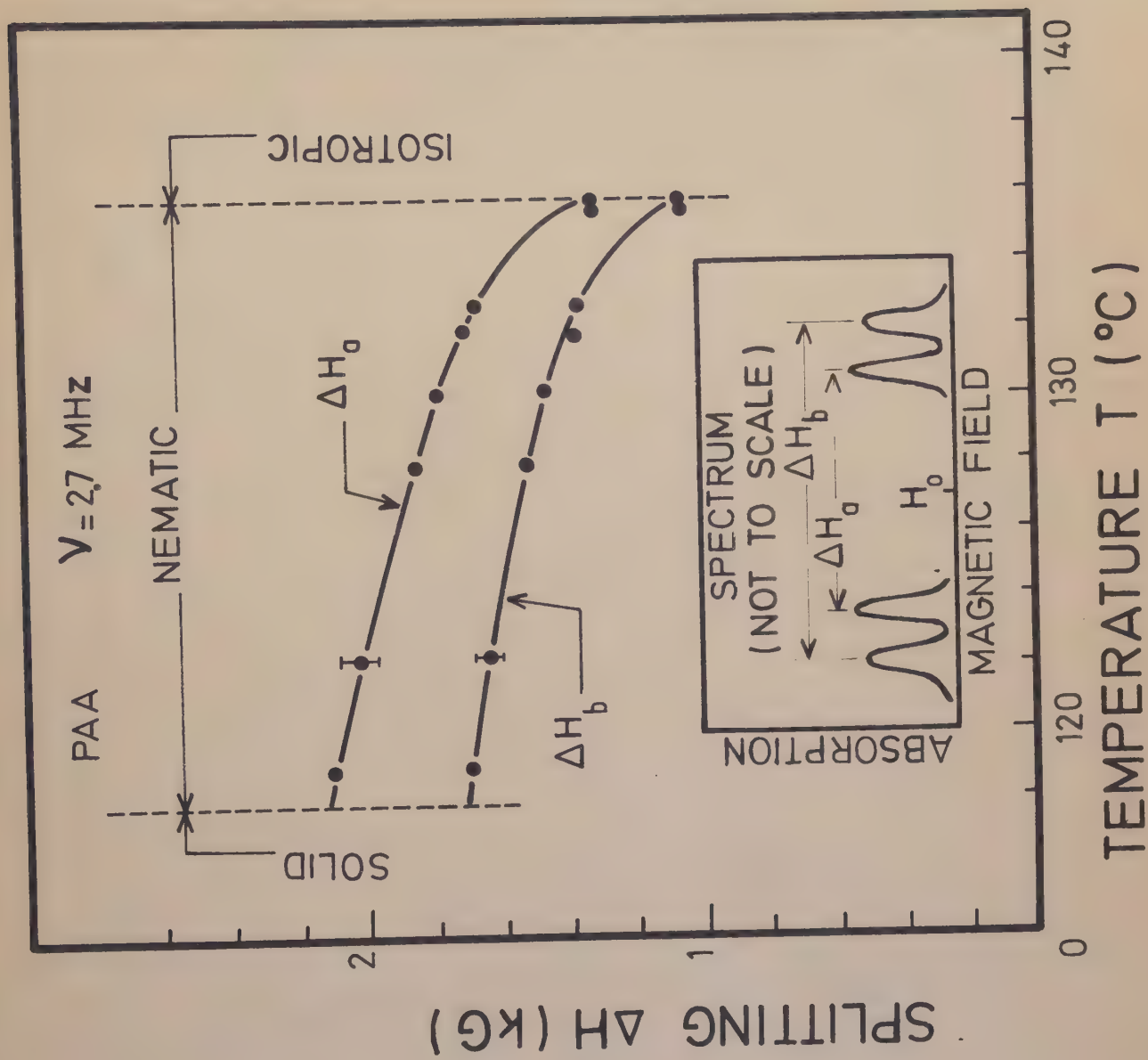
E. Résultats en phase nématique

Les mesures du spectre d'absorption des azotes N^{14} en phase nématique montrent deux paires de raies dédoublées par les interactions quadrupolaires symétriquement autour du champ correspondant à l'absorption en l'absence d'effets quadrupolaires. Une représentation schématique de ce spectre, et les valeurs mesurées des largeurs des doublets (ΔH_a et ΔH_b) sont montrées sur la figure 6.

L'interprétation de ce spectre, qui suit celle donnée précédemment pour des spectres de deutérons (12), est la suivante. La rotation rapide de la

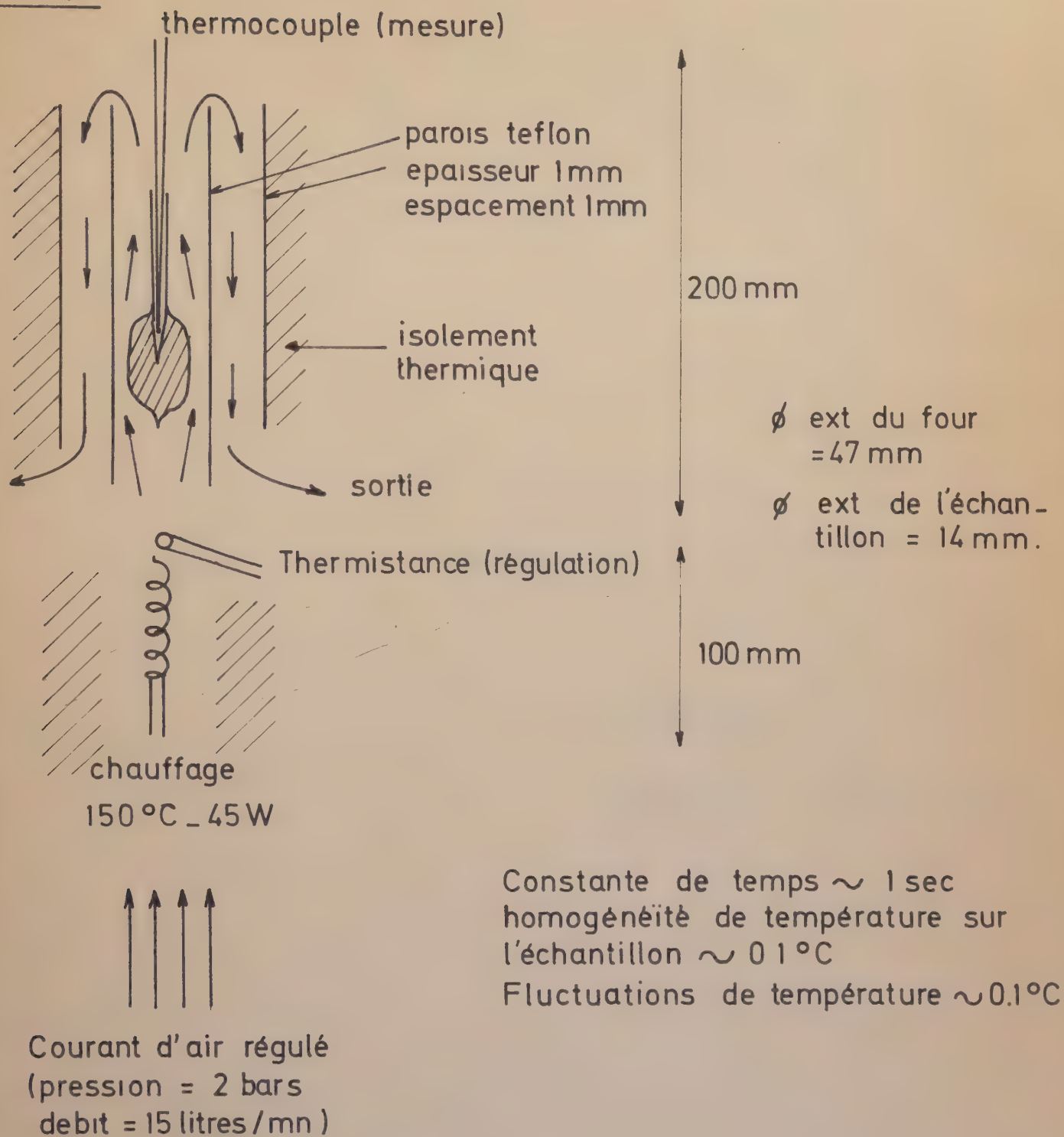
molécule autour de son axe principal et les fluctuations d'orientation de cet axe moyennent partiellement la partie statique des interactions quadrupolaires. Dans ces conditions, on peut montrer (20) que pour chaque doublet l'écartement des raies est proportionnel au paramètre d'ordre usuel $S = \frac{1}{2} (3 \cos^2 \theta - 1)$, et dépend de la grandeur et de l'orientation du tenseur représentant le gradient de champ électrique par rapport à l'axe de la molécule. Si les détails de ce gradient de champ électrique étaient connus, les séparations observées pour chaque doublet constitueraient une mesure absolue de S . Malheureusement, ces détails ne sont pas connus pour PAA (21) ; ainsi nous ne pouvons donner qu'une description de la variation en température de S (la valeur absolue de S peut être déduite de l'écartement du doublet des protons (12)). Cependant, on peut déjà faire deux conclusions concernant le spectre observé. D'abord, en comparant les séparations observées sur la figure 6 et le comportement en température de S observé dans d'autres expériences (12), on voit que ces séparations sont effectivement proportionnelles à S , comme on l'attendait. Ensuite le fait qu'il y ait 2 doublets montre que les deux sites N^{14} ont des tenseurs de gradient de champ électrique différents. Ceci était aussi attendu, parce qu'il y a un oxygène lié asymétriquement à un seul des atomes d'azote, et qu'il est peu vraisemblable que cet oxygène soit échangé d'un site à l'autre.

Des mesures préliminaires de la vitesse de relaxation $\frac{1}{T_1}$ sur chacun des doublets montrent que dans la phase nématique la vitesse de relaxation décroît quand la température croît. La vitesse de relaxation pour le doublet le plus large est à peu près deux fois plus grande que pour l'autre. Près de la transition, la vitesse de relaxation moyenne est légèrement plus grande que celle observée en phase isotrope. La figure 7 montre les valeurs mesurées, et indique quelle serait l'allure de la variation en température si les vitesses de relaxation des noyaux d'azote avaient un comportement semblable à celui des protons à basse fréquence (11) (courbes en pointillé).



FOUR A CONTRE COURANT D'AIR

Principe:



Vivira la flor del tiempo
Amores y de sentaños

(Benítez-Valencia : Vasija de Barro)

III. DESCRIPTION DES FLUCTUATIONS D'ORIENTATION

DANS LA PHASE ISOTROPE

Cette section présente une version très schématique de la théorie de de Gennes (5) : on analyse d'abord le désordre orientationnel de la phase isotrope en modes de fluctuation, puis on écrit une équation de relaxation pour ces modes, et enfin on calcule la densité spectrale de chaque mode.

A. ANALYSE EN MODES DE FLUCTUATION

Pour décrire l'ordre ou le désordre orientationnel, on choisit d'abord un paramètre d'ordre $\bar{Q}$ qui décrit la grandeur et l'orientation de l'ordre orientationnel à courte distance (c'est à dire de l'alignement des molécules) dans la phase isotrope. N'importe quel tenseur décrivant l'anisotropie locale du liquide peut faire l'affaire : tenseur de susceptibilité magnétique $\bar{\chi}$ ou constante diélectrique $\bar{\epsilon}$ (5). Pour simplifier les notations, nous négligerons les notations tensorielles et les indices correspondants, qui ne sont pas nécessaires pour l'interprétation de nos résultats (22).

On écrit ensuite l'énergie libre associée au désordre orientationnel c'est à dire aux fluctuations d'anisotropie Q . Pour Q petit, on ne prend que les termes d'ordre le plus bas en Q :

$$F = F_0 + \frac{1}{2} A Q^2 + \frac{1}{2} L (\nabla Q)^2 + O(Q^3) \quad [1]$$

Le terme AQ^2 correspond à des fluctuations uniformes de la grandeur de l'anisotropie locale. Le second terme, $L(\nabla Q)^2$, décrit les fluctuations de l'orientation de l'anisotropie locale, et correspond aux mêmes processus élastiques que dans la phase ordonnée.

Lorsqu'on descend en température vers la transition, A tend vers 0 (2)

$$A = a (T - T^*)^\gamma$$

Ainsi le système peut produire des grandes fluctuations de Q sans qu'elles soient trop coûteuses en énergie libre. D'un autre côté, L est une constante décrivant le couplage élastique entre 2 molécules voisines : elle

dépend essentiellement des distances moyennes entre molécules ; sa dépendance en température est vraisemblablement faible, et ne présente pas de singularité à T^* (24).

On analyse en modes les fluctuations de Q en séparant dans l'expression [1] de l'énergie libre les contributions de différentes longueurs d'onde $\lambda = 2\pi/q$:

$$F = F_0 + \frac{1}{2} \sum_q (A |Q_q|^2 + L_q^2 |Q_q|^2)$$

ou avec $\frac{A}{L} = \frac{1}{\xi^2}$

$$F = F_0 + \frac{1}{2} \sum_q L(q^2 + \frac{1}{\xi^2}) |Q_q|^2 \quad [2]$$

On voit que ξ est bien une longueur de corrélation : en effet, pour des longueurs d'onde plus courtes que ξ ($q \gg \frac{1}{\xi}$), c'est à dire pour de fortes variations spatiales de Q , les fluctuations d'orientation sont dominées par le terme $L(\nabla Q)^2$. Ce sont des fluctuations de l'orientation de l'anisotropie locale, semblables aux modes orientationnels de la phase ordonnée (6). Au contraire pour les grandes longueurs d'onde ($\lambda \gg \xi$ ou $q \ll \frac{1}{\xi}$, variations spatiales de Q lentes) les fluctuations sont dominées par le terme AQ^2 : ce sont surtout des fluctuations de la grandeur de l'anisotropie locale, ou du degré d'ordre : à cette échelle, on voit un système essentiellement désordonné,

De cette manière, ξ décrit l'extension spatiale moyenne de l'anisotropie locale. Son comportement en température dérive de celui de A , puisque L n'a pas de singularité à T^* :

$$\xi \propto 1/(T - T^*)^{\gamma/2}$$

B. DYNAMIQUE DES FLUCTUATIONS

Pour définir le temps caractéristique τ , il faut écrire une équation de relaxation décrivant l'amortissement des fluctuations de l'anisotropie locale (5). Dans une théorie linéaire pour un fluide uniforme au repos, cette équation est de la forme :

$$\frac{dQ}{dt} = -\frac{Q}{\tau}$$

On écrit ensuite l'expression des forces responsables de cette rela-

xation, c'est à dire des forces qui tendent à ramener le système vers la situation d'équilibre $Q = 0$:

$$\Phi = - \frac{\delta F}{\delta Q} = -AQ = A\tau \frac{dQ}{dt}$$

Dans cette équation qui relie les forces (Φ) et les vitesses ($\frac{dQ}{dt}$), la quantité $A\tau$ est une viscosité. Nous appelons ν cette viscosité associée à l'amortissement des fluctuations de l'anisotropie locale Q . Le temps de relaxation τ est ainsi relié aux autres paramètres décrivant l'évolution en température de l'ordre à courte distance par :

$$\frac{1}{\tau} = \frac{A}{\nu} = \frac{L}{\nu} \frac{1}{\xi^2}$$

En particulier, ν n'a pas de singularité à la transition, tandis que τ diverge comme $1/A$:

$$\tau \propto 1/(T - T^*)^\gamma$$

Cette dérivation a été faite pour un fluide uniforme, en négligeant les variations spatiales de Q , c'est à dire les termes $L(\nabla Q)^2$ dans l'expression de l'énergie libre. Si on prend en compte les 2 types de fluctuations (grandeur et orientation de Q), on obtient :

$$\frac{1}{\tau_q} = \frac{L}{\nu} (q^2 + \frac{1}{\xi^2}) \quad [4]$$

Les modes décrits par cette "relation de dispersion" sont des modes de relaxation pure (pas de propagation). Pour les faibles longueurs d'onde ($\lambda \ll \xi$, $q^2 \gg \frac{1}{\xi^2}$) ils sont identiques aux fluctuations élastiques d'orientation de la phase nématique (6). Pour les grandes longueurs d'onde, ils correspondent à la relaxation des fluctuations de la grandeur de l'anisotropie locale, c'est à dire à des fluctuations d'ordre orientationnel.

Le spectre en fréquence (= la densité spectrale) d'un mode de relaxation est une Lorentzienne. Pour un mode de temps de relaxation τ_q , elle a la forme :

$$J_q(\omega) = \frac{k_B T}{\pi L (q^2 + \frac{1}{\xi^2})} \frac{\frac{1}{\tau_q}}{\omega^2 + (\frac{1}{\tau_q})^2}$$

Le facteur $\frac{k_B T}{L(q^2 + \frac{1}{\xi^2})}$ représente l'amplitude quadratique moyenne des modes de longueur d'onde $2\pi/q$, et peut être déduit directement de l'expression [2] pour l'énergie libre (c'est l'équipartition de l'énergie).

Avec l'expression [4] pour τ_q , on obtient :

$$J_q(\omega) = \frac{k_B T}{\pi v} \frac{1}{\omega^2 + \left\{ \frac{L}{v} \left(q^2 + \frac{1}{\xi^2} \right) \right\}^2}$$

La forme de $J_q(\omega)$ est montrée sur la figure 9. Les courbes en pointillés correspondent à $T < T_C$ ($\xi \infty$), les courbes en traits pleins à $T > T_C$ (ξ finie). A haute fréquence et faible longueur d'onde ($\omega > \frac{1}{\tau}$ et $q > \frac{1}{\xi}$) la densité spectrale du liquide est à peu près la même pour $T > T_C$ ou $T < T_C$. Par contre, à basse fréquence et aux grandes longueurs d'onde, la densité spectrale de la phase ordonnée diverge, tandis que celle de la phase isotrope devient indépendante de ω et de q . En particulier, une petite perturbation de très grande longueur d'onde et très basse fréquence suffit à provoquer une réponse très importante de la phase ordonnée (modifier la direction de l'alignement par un petit champ magnétique par exemple), tandis que la réponse de la phase désordonnée reste bornée, et dominée par τ et ξ .

IV. RELAXATION SPIN RESEAU PAR LES MODES ORIENTATIONNELS

DANS LA PHASE ISOTROPE

Nous pouvons maintenant discuter le comportement de la vitesse de relaxation spin-réseau $\frac{1}{T_1}$, qui est proportionnelle à la densité spectrale à la fréquence nucléaire ω_n de l'ensemble des modes du liquide :

$$\frac{1}{T_1} \propto J(\omega)_n = \int d^3q J_q(\omega_n) = \int 4\pi q^2 dq J_q(\omega_n)$$

On peut distinguer 2 régimes différents pour $\frac{1}{T_1}$, correspondant aux domaines haute fréquence et basse fréquence de $J_q(\omega)$ (§ III) :

A. Aux grandes fréquences nucléaires : $\omega_n \gg \frac{1}{\tau} = \frac{L}{v} \frac{1}{\xi^2}$

$$\text{Alors } J_q(\omega_n) \sim \frac{k_B T}{\pi v} \frac{1}{\omega_n^2 + \left(\frac{L}{v} q^2\right)^2}$$

Cette densité spectrale est tout à fait semblable à celle de la phase ordonnée (6). En faisant l'intégration sur tous les modes q on voit que la densité spectrale totale $J(\omega_n)$ est dominée par les modes q pour lesquels $\omega_n \sim \frac{L}{v} q^2$, c'est à dire par les modes ayant un temps de relaxation de l'ordre de la fréquence nucléaire. La dépendance en fréquence de la densité spectrale totale est (25) :

$$J(\omega_n) \propto \frac{1}{\sqrt{\omega_n}}$$

Par contre, il n'y a pas de dépendance critique en température : dans la limite $\omega_n \gg \frac{1}{\tau}$, $J(\omega_n)$ est indépendante de τ (et ξ).

B. Aux faibles fréquences nucléaires, $\omega_n \ll \frac{1}{\tau} = \frac{L}{v} \frac{1}{\xi^2}$, on perd la dépendance en fréquence de T_1 :

$$J_q(\omega_n) \sim \frac{k_B T}{\pi v} \left\{ \frac{1}{\frac{L}{v} (q^2 + \frac{1}{\xi^2})} \right\}^2$$

Par contre la dépendance en température de T_1 est maintenant dominée

par ξ (ou τ) :

$$\begin{aligned} \frac{1}{T_1} &\propto \int_0^{q \max} 4\pi q^2 dq J_q(\omega_n) = k_B T \frac{v}{L^2} \int_0^{q \max} \frac{q^2 dq}{(q^2 + \frac{1}{\xi^2})^2} \\ &= k_B T \frac{v\xi}{L^2} \int_0^{q\xi \max} \frac{q^2 \xi^2 \times \xi dq}{(1 + q^2 \xi^2)^2} \end{aligned}$$

La contribution dominante à l'intégrale vient des modes $q \sim \frac{1}{\xi}$;
La borne supérieure d'intégration n'est donc pas importante, et on peut considérer l'intégrale comme une constante numérique.

Le comportement critique de $\frac{1}{T_1}$ devrait donc être identique à celui de ξ , c'est à dire que la vitesse de relaxation nucléaire devrait diverger comme $\frac{1}{(T-T^*)^{1/2}}$:

$$\frac{1}{T_1} = \text{Cte} \times \frac{T_v}{L^2} \xi = \text{Cte} \frac{T_v}{L^{3/2}} \frac{1}{A^{1/2}} \quad [6]$$

V. DISCUSSION DES MESURES DE T_1 DANS LA PHASE ISOTROPE

Si on examine le voisinage immédiat de T_c , on voit que les deux régimes $\omega_n > \frac{1}{\tau}$ et $\omega_n < \frac{1}{\tau}$ ont été observés :

- A. Le régime haute fréquence est responsable de la dépendance en fréquence du T_1 des protons dans la phase isotrope de PAA (11). Cependant, l'interprétation des mesures sur les protons est assez délicate, car plusieurs mécanismes de relaxation spin-réseau sont en compétition avec les fluctuations d'orientation (§ 11).

Cette dépendance en fréquence a également été observée près de T_c pour les plus hautes fréquences (14 Mhz) sur le T_1 des denterons dans des acides dimérisés (26). Dans cette expérience, le régime haute fréquence ($\frac{1}{T_1}$ dépendant de la fréquence, pas critique en température) et le régime basse fréquence ($\frac{1}{T_1}$ indépendant de la fréquence, critique en température) sont clairement distincts ; la fréquence $\frac{1}{\tau}$ qui sépare les deux régimes est de l'ordre de 10 MHz à T_c .

- B. Le régime basse fréquence est particulièrement évident sur les mesures de largeur de raie à 3MHz des noyaux d'azote N^{14} de la molécule de PAA (13). Les vitesses de relaxation correspondantes (figure 4) sont indépendantes de la fréquence ($\frac{1}{T_1} = \frac{1}{T_2}$), mais divergent quand on descend en température vers la transition. La transition se produit à $T = T_c$, un peu avant qu'on atteigne la température T^* où les fluctuations d'orientation divergeraient.

On voit sur la figure 5 que ces résultats suivent la loi prédite ([3], [6]) pour la divergence de la vitesse de relaxation spin-réseau dans le régime $\omega_n < \frac{1}{\tau}$. On trouve en effet :

$$(T_2)^2 \propto (T - T^*) \quad \text{ou} \quad \frac{1}{T_2} \propto \frac{1}{\sqrt{T - T^*}}$$

On obtient ainsi une détermination de l'exposant γ pour le coefficient A dans le développement [1] de l'énergie libre : γ est égal à 1, c'est à dire à sa valeur dans une approximation de champ moyen. On peut déduire la

même valeur de l'exposant γ à partir de plusieurs expériences optiques :

- Les mesures de la biréfringence magnétique au dessus de T_C dans PAA (27) et dans MBBA (28) donnent le paramètre d'ordre macroscopique Q induit par un champ magnétique dans la phase isotrope. Ce paramètre d'ordre diverge comme $\frac{1}{A}$ (5) ; il est néanmoins très faible jusqu'à T_C (de l'ordre de 10^{-6} pour un champ de 10 000 gauss (29).

- L'intensité de la diffusion Rayleigh dépolarisée (28) mesure aussi l'amplitude des fluctuations d'anisotropie (5) : elle diverge aussi comme $\frac{1}{A}$, et donne le même exposant critique $\gamma = 1$.

- La largeur de la raie Rayleigh dépolarisée (28) correspond au temps de vie τ des fluctuations d'anisotropie (5) : en effet, pour les longueurs d'onde optiques on a toujours $q \ll \frac{1}{\xi}$, et le spectre en fréquence d'un tel mode q est donné par [5] :

$$J_q \ll \frac{1}{\xi}(\omega) = \text{Cte} \times \frac{T}{v} \frac{1}{\omega^2 + (\frac{1}{\tau})^2}$$

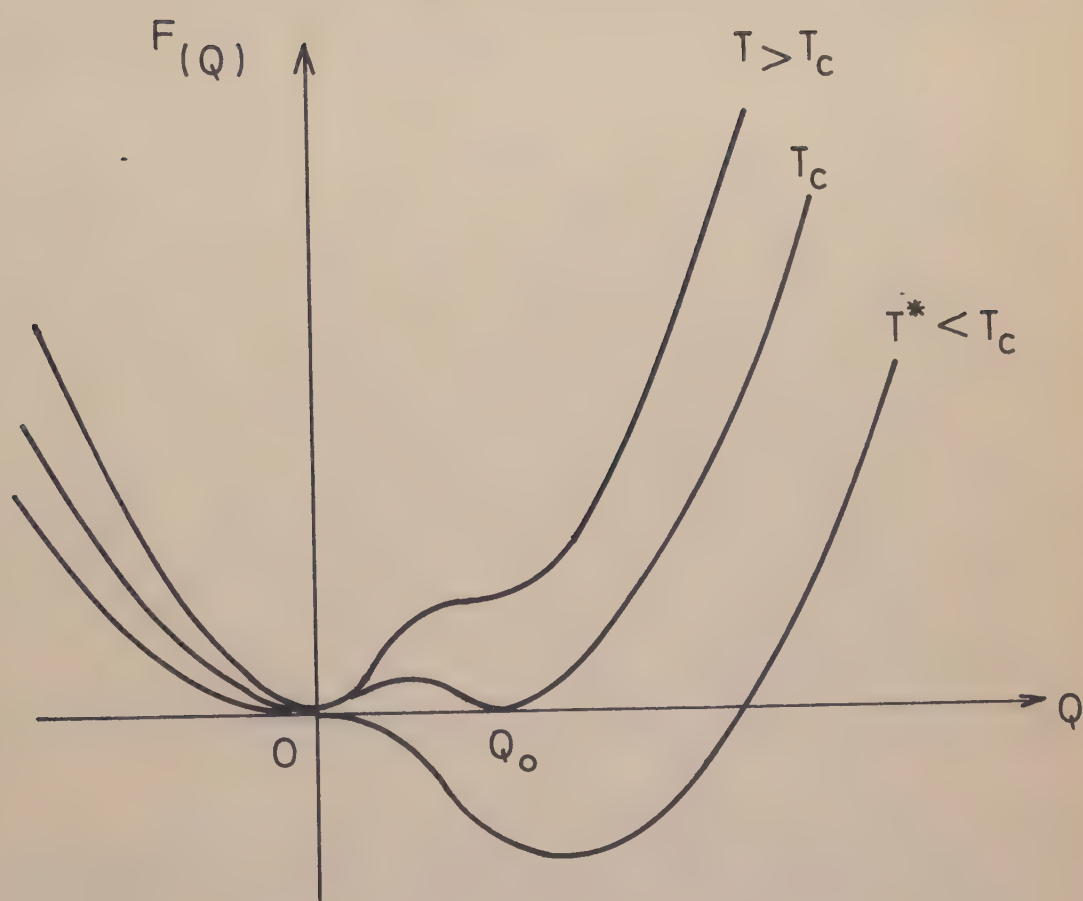
On obtient donc la même information que par la mesure de T_1 en RMN dans le régime $\omega_n \ll \frac{1}{\tau}$; la seule différence est qu'on sélectionne les modes par leur longueur d'onde au lieu de les analyser en fréquence. En fait, la mesure de la valeur absolue de $\frac{1}{\tau}$ est beaucoup plus directe en Rayleigh (c'est la largeur de raie), mais l'expérience est beaucoup plus difficile, et donne une moins bonne précision sur la détermination de γ et de $T_C - T^*$.

- La biréfringence d'écoulement mesure un temps de relaxation τ' (5) qui n'est pas décrit dans les équations simplifiées de "fluide au repos" présentées dans le § III. Ce temps diverge aussi comme $\frac{1}{A}$, et on obtient encore $\gamma = 1$ (31)

Dans ces 2 dernières expériences, les énergies d'activation des coefficients de viscosité interviennent dans la détermination des exposants critiques ; on a par exemple :

$$\frac{1}{\tau} = \frac{A}{v} \quad \text{et} \quad \frac{1}{\tau'} = \frac{A}{\mu}$$

De ce fait, si on considère les résultats sur une large gamme de températures, on n'a plus exactement une loi en $1/T - T^*$ pour τ . Cet effet existe aussi pour T_1 : l'expression [6] pour la vitesse de relaxation contient



un facteur $T_v/L^{3/2}$ qui est probablement responsable de la déviation à haute température observée sur la figure 6.

- C. La transition se produit à une température T_c légèrement supérieure à celle (T^*) où les fluctuations d'anisotropie devraient diverger. L'existence de ces deux températures distinctes T_c et T^* est due à des termes supplémentaires (cubiques) dans le développement $||$ de l'énergie libre (5). Si on ne tient compte que des termes quadratiques,

$$F = A Q^2 + O(Q^4)$$

le minimum $Q = 0$ de l'énergie libre disparaît à T^* ($A = 0$) ; à cette température les fluctuations divergent, et la phase isotrope ($Q = 0$) devient fondamentalement instable. Les termes cubiques dans le développement de F produisent un second minimum pour une valeur finie Q_0 de Q ; pour $T = T_c$, ces deux minima sont égaux (figure 10). Pour $T < T_c$, l'état stable du système correspond au minimum $Q_0 \neq 0$; l'énergie libre est alors contrôlée par des termes d'ordre élevé (3, 4, ou 5) en Q . Par contre pour $T > T_c$ le minimum $Q = 0$ est le plus bas : l'état le plus stable est la phase isotrope, et le système a des fluctuations autour du minimum $Q = 0$: son énergie libre est alors contrôlée par les termes quadratiques qui donneraient une divergence des fluctuations à T^* . Ceci explique pourquoi on observe un comportement critique correspondant à une divergence virtuelle à T^* , et une transition réelle à T_c .

- D. On a vu en A. et B. qu'en changeant la fréquence nucléaire ω_n , on peut observer soit des fluctuations d'ordre typiques d'un système désordonné, soit des modes semblables à ceux de la phase ordonné. On peut aussi passer d'un régime à l'autre en changeant la température. Si on est assez loin de T^* , le temps de relaxation τ de l'ordre à courte distance est très court ; pour toutes les fréquences accessibles en RMN on a $\omega_n \ll \frac{1}{\tau}$. Quand on descend en température vers T^* , τ croît comme $1/(T - T^*)$, et devient comparable aux fréquences nucléaires. Si on s'approche encore plus de T^* , τ devrait devenir encore plus long, et on devrait passer dans le régime $\omega_n > \frac{1}{\tau}$. Pour toute fréquence nucléaire, il devrait donc y avoir une température caractéristique qui marquerait le passage d'un régime à l'autre. Ce changement de régime est effectivement observé à 14 MHz sur la résonance des denterons dans des acides dimérisés (26) ; pour cette fréquence, il se produit 2°C au-dessus de T_c . A plus basse fréquence (mesures à basse fréquence sur les denterons (26) et mesures à 3MHz sur les

azotes N^{14} de PAA) on n'atteint plus le changement de régime : la transition se produit à T_c , avant que τ diverge, et même avant que τ soit plus grand que $1/\omega_n$. On n'a donc pas de bonne détermination de τ dans PAA. Il est cependant possible d'estimer la valeur de τ près de T_c en comparant les résultats de différentes expériences de RMN. En effet, les mesures de T_1 et T_2 à 3 MHz sur les noyaux d'azote de PAA correspondent clairement à la situation $\omega_n < \frac{1}{\tau}$, tandis que les mesures sur les protons montrent une dépendance en fréquence pour des fréquences légèrement supérieures (entre 10 et 30 MHz). Il est donc assez raisonnable d'admettre que, pour PAA près de T_c , c'est à dire pour $T - T^* \sim 3^\circ C$ le temps de relaxation τ de l'ordre orientationnel à courte distance est de l'ordre de 10^{-7} sec.

Pour des matériaux de viscosités similaires, et pour les mêmes valeurs de $T - T^*$, on s'attend à ce que les valeurs de $\tau = \frac{\nu}{A}$ soient également semblables. C'est le cas pour PAA et PMBA (26) bien que les molécules formant ces deux nématiques soient très différentes. De même, si on compare PAA avec MBBA, qui a une viscosité 15 fois plus grande (32), on trouve que les temps τ sont dans le rapport des viscosités ; en effet pour MBBA, τ peut être déduit directement de la largeur de raie de Litster et Stinson (28) :

$$\frac{1}{\tau} = \Gamma \sim 0.7 \text{ MHz pour } T - T^* = 3^\circ K$$

à comparer avec $\frac{1}{\tau} \sim 10 \text{ Mhz}$ dans PAA.

Finalement, on peut aussi estimer grossièrement la longueur de cohérence ξ à partir des relations de dispersion reliant τ à ξ :

$$\frac{1}{\tau} = \frac{L}{v} \frac{1}{\xi^2}$$

Dans la phase nématique de PAA, les constantes élastiques sont de l'ordre de 10^{-6} et les viscosités de l'ordre de 10^{-1} (en C.G.S.). En tenant compte des facteurs 2π qui ont été négligés dans les calculs précédents (33), on trouve (34) :

$$\xi \sim 250 \text{ \AA} \text{ pour } T = T_c = T^* + 3^\circ K.$$

VI. QUELQUES MOTS SUR LES MESURES DE T_1 EN PHASE NEMATIQUE

Dans la phase nématique, la relaxation spin-réseau est contrôlée, quelle que soit la fréquence nucléaire ω_n , par les fluctuations élastiques de l'orientation de l'anisotropie locale. En effet, quand Q est grand, les fluctuations de la grandeur de Q sont peu importantes ($\approx 2^\circ$ ordre) par rapport à celles de son orientation (1° ordre). Les relations de dispersion pour ces fluctuations de l'orientation de l'alignement local sont de la forme (6) :

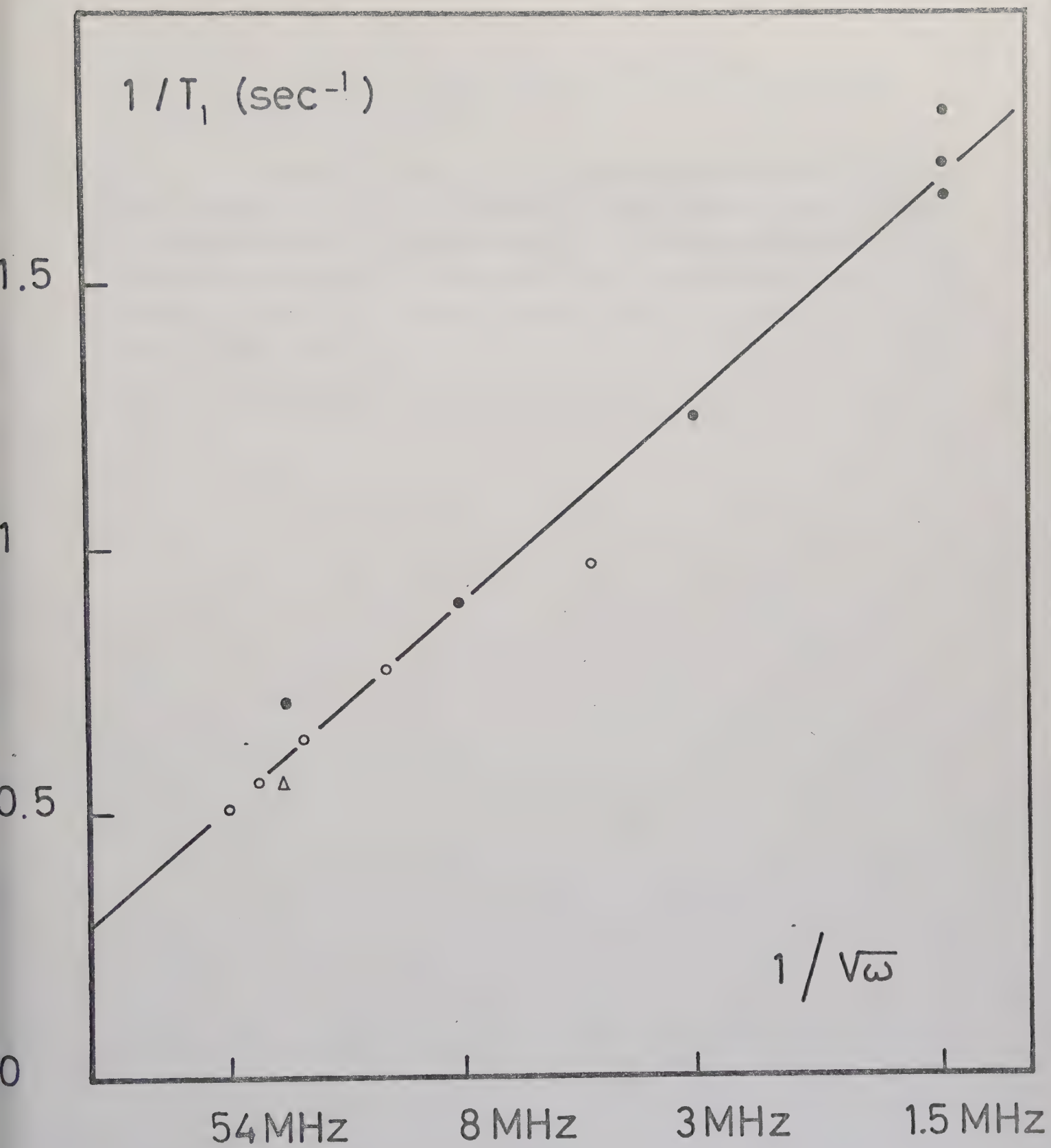
$$\frac{1}{\tau_q} = \frac{K}{\eta} q^2$$

où K est une constante élastique et η une viscosité. Un calcul (25) analogue à celui des § III et IV donne une densité spectrale $J_q(\omega)$ tout à fait semblable à celle de la phase isotrope dans le régime $\omega_n > \frac{1}{\tau}$. La vitesse de relaxation correspondante a une dépendance en fréquence qui a été observée dans plusieurs mesures de T_1 sur les protons de PAA (11) :

$$\frac{1}{T_1} \propto \frac{1}{\sqrt{\omega}}$$

Les résultats expérimentaux correspondant à ces diverses mesures de T_1 ont été portés sur la figure 11 (on a pris les valeurs à 134°C). Il convient de remarquer que la gamme de fréquences couverte est encore un peu insuffisante, et ne permet pas encore de décider si la dépendance en fréquence est exactement $\frac{1}{\sqrt{\omega}}$. D'autre part, les réserves faites précédemment (§ II) pour les mesures de T_1 sur les protons rendent un peu incertaine l'interprétation de ces résultats.

Les constantes élastiques K utilisées en phase nématique ont une forte variation en température : elles sont proportionnelles au carré du paramètre d'ordre de la phase nématique. Par conséquent, $\frac{1}{T_1}$ devrait diverger quand on monte en température vers la transition. Ce comportement n'est pas observé expérimentalement : la vitesse de relaxation spin-réseau semble varier assez peu avec la température (11), près de la transition on observe seulement un changement de pente qui pourrait provenir d'un comportement similaire de



la viscosité. Les raisons de ce désaccord ont été étudiées par Doane et Johnson (35) et par Lubensky (36).

On pourrait remarquer que ces résultats expérimentaux (T_1 dépendant de la fréquence mais pas de la température) sont compatibles avec les conclusions du calcul pour le régime ordonné $\omega_n > \frac{1}{\tau}$ de la phase isotrope (§ IV). Cette similitude entre les phases nématique et isotrope pour les hautes fréquences ($\omega_n > \frac{1}{\tau}$) ou les courtes longueurs d'onde ($q > \frac{1}{\xi}$) suggère aussi que dans la phase nématique l'emploi de constantes élastiques locales et indépendantes de la température comme les coefficients L de la phase isotrope pourrait faciliter l'interprétation de la variation en température de T_1 .

VII. CONCLUSIONS

A. Suivant qu'on regarde le système sur des échelles de temps grandes ou courtes par rapport au temps de relaxation de l'ordre orientationnel à courte distance, il apparaît désordonné ou ordonné :

- Aux grandes fréquences nucléaires ($\omega_n > \frac{1}{\tau}$), la vitesse de relaxation spin-réseau $\frac{1}{T_1}$ est dominée par des modes de fluctuation de l'orientation de l'anisotropie locale. Sa dépendance en fréquence peut permettre d'atteindre la relation de dispersion de ces modes.

- Aux faibles fréquences nucléaires, $\frac{1}{T_1}$ est contrôlé par des fluctuations critiques de la grandeur de l'anisotropie locale. Sa dépendance en température permet de déterminer l'exposant critique γ pour le temps de relaxation τ de ces fluctuations et la température T^* à laquelle elles divergeraient : pour PAA, on trouve $\gamma = 1$ et $T_c - T^* = 2.8 \pm 0.5^\circ\text{K}$.

- Dans les cas où on peut observer la transition ($\omega_n \sim \frac{1}{\tau}$) entre ces deux régimes, on en déduit la valeur de τ : pour PAA, τ est de l'ordre de 10^{-7} sec.

B. Nous avons discuté l'effet de corrélations orientationnelles fortes entre molécules voisines sur la dépendance en fréquence et sur le comportement en température de T_1 ; on peut encore faire la remarque suivante à propos de la grandeur de T_1 :

On pourrait essayer de faire un calcul conventionnel de T_1 , en négligeant les effets de corrélations d'orientations entre molécules (c'est à dire avec un modèle du type B.P.P. (9)). Dans ce cas il n'y aurait qu'un seul temps de corrélation τ_m pour les orientations d'une molécule ; la fonction d'autocorrélation pour ces orientations serait :

$$G(t) = e^{-t/\tau_m} \quad |7|$$

Au contraire, dans un liquide nématique, il y a une distribution

de temps de relaxation orientationnels, et la fonction d'autocorrélation est (25) :

$$G(t) = \int a_q e^{-t/\tau_q} d^3q \quad |8|$$

Dans le régime critique ($\omega < \frac{1}{\tau}$), la relaxation nucléaire est contrôlée par les modes $q\xi \sim 1$, qui relaxent avec un temps de corrélation $\sim \tau$. On pourrait espérer que le modèle simple [7], avec $\tau_m \sim \tau$, donnerait un résultat correct au moins pour l'ordre de grandeur de T_1 et que les corrélations d'orientations seraient seulement responsables de la variation critique en température de τ .

Il n'est pas ainsi. Dans le modèle B.P.P. [7], on obtient :

$$\frac{1}{T_1} = \frac{3}{8} \omega_Q^2 \tau_m$$

On peut estimer la valeur ω_Q des interactions quadrupolaires statiques à partir des séparations ΔH des doublets dans une phase nématique totalement ordonnée (§ 11),; de cette manière, on tient compte de la rotation rapide des molécules autour de leur axe, qui n'est pas efficace pour la relaxation, mais moyenne une partie des interactions quadrupolaires statiques (13) (15). On a mesuré $\Delta H \approx 2 \times 10^3$ gauss pour les noyaux d'azote de PAA à une température où le paramètre d'ordre était égal à $\frac{1}{2}$ (fig.7). On prend donc $\Delta H \approx 4 \times 10^3$ gauss pour un nématique totalement ordonné ; la valeur de ω_Q est alors :

$$\omega_Q = 2\pi\nu_Q = 2\pi\gamma \times \frac{1}{2} \Delta H = 3 \times 10^6 \text{ Mc.}$$

Pour τ_m on prend le temps de relaxation τ des modes critiques $q \sim \frac{1}{\xi}$

$$\tau_m = \tau \sim 10^{-7} \text{ sec près de } T_c$$

On trouve alors $\frac{1}{T_1} = 3 \times 10^5 \text{ sec}^{-1}$ qui est 100 fois trop grand (fig.4)

On peut aussi vérifier que le calcul correct [6], [8] donne au contraire un résultat raisonnable :

$$\begin{aligned} \frac{1}{T_1} &= \frac{3}{8} \omega_Q^2 \int_0^{q_{\max}} J_q(\omega_n) \\ &= \frac{3}{8} \omega_Q^2 \times 4k_B T \frac{\nu}{L^2} \frac{\xi}{2\pi} \int_0^{q_{\max}} \frac{q^2 \xi^2 \times \xi dq}{(1+q^2 \xi^2)^2} \end{aligned}$$

L'intégrale dépend peu des bornes (pour $q\xi_{\max} \gg 1$, elle est dominée par les modes $q \sim \frac{1}{\xi}$) ; elle vaut $\frac{\pi}{4}$

$$\begin{aligned} \text{On prend : } \quad \omega_Q &= 3 \times 10^6 \text{ Mc} \\ k_B &= 1.4 \times 10^{-6} \text{ erg/degré} \\ T &= 400^\circ \text{K} \\ \nu &= 3 \times 10^{-2} \text{ cp} & (16) \\ L &= 10^{-6} & (37) \\ \xi &= 200 \text{ \AA} \end{aligned}$$

La valeur de la constante élastique L est assez incertaine (on a pris la valeur moyenne des constantes élastiques de la phase nématique). Avec ces valeurs, on trouve :

$$\frac{1}{T_1} \sim 5 \times 10^{-3} \text{ sec}^{-1}$$

qui est encore un peu trop grand, mais néanmoins du bon ordre de grandeur.

Il semble ainsi qu'un modèle du type B.P.P. donne une valeur 100 fois trop grande pour $\frac{1}{T_1}$ dans un liquide où les orientations de molécules voisines sont fortement corrélées. Il ne s'agit pas d'une erreur sur τ_m : la relaxation spin-réseau est vraiment contrôlée par les modes critiques dont le temps de relaxation est $\sim \tau$ (ce sont eux qui sont responsables de la dépendance critique en température du T_1). Il ne s'agit pas non plus d'une erreur sur ω_Q , car ces modes modulent entièrement les interactions quadrupolaires ω_Q (les mouvements dus à ces modes sont isotropes).

On pourrait plutôt dire simplement que si on met de mauvaises fonctions d'autocorrélation dans un modèle du type B.P.P., il donne évidemment des résultats peu raisonnables. En particulier, dans un liquide où les corrélations d'orientation entre molécules voisines sont très fortes, $\frac{1}{T_1}$ est proportionnel à $\sqrt{\tau}$ (mais τ correspond à des modes collectifs, et a une dépendance critique en température), tandis que dans un liquide "normal" (molécules $\pm$ sphériques), $\frac{1}{T_1}$ est proportionnel à τ (mais τ correspond à des mouvements de molécules isolées, et sa variation en température est contrôlée par une énergie d'activation).

De tels désaccords entre les temps de corrélation orientationnels τ

déduits des largeurs de raie Rayleigh et ceux déduits de T_1 par un modèle BPP ont déjà été remarqués dans un certain nombre de liquides dont les molécules, plus courtes que celles d'un nématique, ne forment pas de phase nématique (quinoline), bromonaphtalène) (38). Il se pourrait que cet effet soit produit par un emploi inapproprié du modèle BPP, et qu'il indique la présence de corrélations orientationnelles fortes entre molécules voisines.

- C. Les valeurs de τ et de ξ qui ont été estimées au § V soulèvent aussi quelques petits problèmes à propos de la validité des théories hydrodynamiques pour des distances aussi courtes : la température la plus élevée pour laquelle les points expérimentaux suivent la loi $\frac{1}{T_1} \propto 1/\sqrt{T - T^*}$ est au moins 30°C au dessus de la transition, et les estimations précédentes de ξ_c indiquent que ξ devrait alors être de l'ordre de 80 Å. Ceci suggérerait que la description hydrodynamique des fluctuations dans la phase isotrope est valable même pour des longueurs d'onde voisines de quelques longueurs moléculaires. On obtient la même indication à partir de la dépendance en fréquence de $\frac{1}{T_1}$ dans la phase nématique (11), qui semble suivre la loi en $1/\sqrt{\omega}$ jusqu'à 50MHz, c'est à dire pour des longueurs d'onde de 60 Å. Pourtant, on ne s'attend pas à ce que les théories hydrodynamiques (ou "théories de continuum") soient valables pour d'aussi courtes distances : 4 molécules ne forment pas un "continuum". De fait, dans de nombreux liquides constitués de molécules plus petites (comme Cl_2 , CCl_4 , $Cs_2...$), les réorientations moléculaires se font par des sauts de grande amplitude ($\sim 10^\circ$) plutôt que par une diffusion de rotation lente dominée par la viscosité du milieu (39) (4). La validité des théories hydrodynamiques pour d'aussi courtes distances dans les nématiques semble donc indiquer que les réorientations des molécules sont dominées par la viscosité du milieu, et qu'il n'y a pas de sauts de grande amplitude pour l'orientation d'une molécule (40).

NOTES ET REFERENCES

- (1) S. CHANDRASEKHAR, R. SHASHIDAR et N. TARA
Mol. Cryst. and Liq. Cryst. 10, 337 (1970)

D.B. DAVIES et A.J. MATHESON. J. Chem. Phys. 45, 1000 (1966)
- (2) C. BROT et I. DARMON. J. Chem. Phys. 53, 2271 (1970)

I. DARMON et C. BROT. Mol. Cryst. 2, 301 (1967)
- (3) J. FRIEDEL. Ann. Physique Paris 19, 273 (1922)

J.G. CHISTYAKOV. Soviet Physics Uspeki 9, 551 (1967)

G.W. GRAY. Molecular Structure and the Properties of Liquid Crystals. Acad. Press (London) 1962)
- (4) F.J. BARTOLI et T.A. LITOWITZ. 8th Colloquium on NMR Spectroscopy Springer-Verlag.

F.J. BARTOLI et T.A. LITOWITZ. (en cours de publication).
- (5) P.G. de GENNES. Physics Letters 30a, 454 (1969)

P.G. de GENNES. (à paraître dans Mol. Cryst. and Liq. Cryst.
- (6) Groupe d'Etude des Cristaux Liquides. J. Chem. Phys. 51, 816 (1969)
- (7) H. ARNOLD. Z. Phys. Chem (D.D.R.) 226, 146 (1964)

E. McLAUGHLIN, A. SHAKESPEARE et R. UBBELOHDE. Trans. Farad. Soc. 60, 25 (1964).
- (8) D.A. PINNOW, S.J. CANDAU et T.A. LITOWITZ. J. Chem. Phys. 49, 347 (1968)

S. CANDAU. Annales de Physique (Paris) 4, 21 (1969)
- (9) A. ABRAGAM. The Principles of Nuclear Magnetism, Oxford Press, London 1961.

(10) L.P. KADANOFF et al. Rev. of Mod. Phys. 39, 395 (1967)

R. BROUT. Phase Transitions. Benjamin, New-York 1965

(11) M. WEGER et B. CABANE. Journal de Physique (Paris) 30, C4, 72 (1969)

R. BLINC, D.L. HOGENBOOM, D.E. O'REILLY et E.M. PETERSON. Phys. Rev. Lett. 23, 969 (1969)

J.W. DOANE et J.J. VISINTAINER. Phys. Rev. Lett. 23, 1421 (1969)

R.Y. DONG, M. MARUSIC et C.F. SCHWERDTFEGER. Sol. State Comm. 8, 1577 (1970)

R.Y. DONG, W.F. FORBES et M.M. PINTAR (à paraître J. Chem. Phys.)

(12) J.C. ROWELL, W.D. PHILLIPS, L.R. MELBY et M. PANAR. J. Chem. Phys. 43, 3442 (1965)

P. PINCUS. Journal de Physique (Paris) 30, C4, 8 (1969)

A. SAUPE. Z. Naturforschg 19a, 161 (1964)

(13) B. CABANE et W.G. CLARK. Phys. Rev. Lett. 25, 91 (1970)

B. CABANE et W.G. CLARK. III^d Int. Liquid Crystal Conference Berlin 1970 (à paraître dans Mol Cryst. and Liq. Cryst.)

B. CABANE. 8th Colloquium on NMR Spectroscopy (Springer-Verlag)

(14) J. JEENER et P. BROEKAERT. Phys. Rev. 157, 232 (1967)

(15) W.G. CLARK. communication privée

(16) M. MIESOWICZ. Nature 158, 27 (1946)

R.P. PORTER et J.F. JOHNSON. J. Phys. Chem 66, 1826 (1962)

R.S. PORTER, E.M. BARRAL II et J.F. JOHNSON. J. Chem. Phys. 45, 1452 (1966)

(17) The Swedberg, Kolloid Zeit. 22, 68 (1918)

R. BLINC et V. DIMIC. Physics Letters 31A, 10 (1970)

J.A. JANIK, J.M. JANIK, K. OTNES, T. RISTE. IIIrd Liquid Crystal Conference Berlin 1970 (à paraître dans Mol. Cryst. and Liq. Cryst.

(18) La méthode de mesure des largeurs de raie est celle de W.G. CLARK. Rev. Sci. Instr. 35, 316 (1964) (Transformée de Fourier du signal de précession libre au moyen d'une détection cohérente et d'un intégrateur Boxcar).

La définition de la largeur de raie utilisée ici est la demi-largeur à mi-hauteur.

(19) Comme il y a deux noyaux d'azote différents sur chaque molécule, on pourrait attendre une superposition de deux Lorentziennes. En fait les largeurs de raies de ces deux noyaux ne diffèrent probablement que de 50 % (d'après les séparations des doublets en phase nématique). Il est très difficile de séparer deux Lorentziennes superposées si leurs largeurs ne diffèrent pas d'un facteur 5 au moins.

(20) La discussion de ROWELL et al. (12) a été faite pour le cas particulier d'un paramètre d'asymétrie $\eta = 0$. Dans un traitement plus complet on peut montrer que les séparations des doublets sont encore proportionnelles à S pour $\eta \neq 0$ (W.G. CLARK, communication privée).

(21) On pourrait obtenir ces paramètres en étudiant la résonance quadrupolaire dans le P.A.A. solide.

(22) Dans une théorie de champ moyen (Landau), on s'intéresse à des distances assez grandes pour que, sur les volumes de liquide considérés, les fluctuations d'ordre, c'est à dire les fluctuations de Q , soient petites. En particulier, le développement de l'énergie libre F en fonction de Q n'est simple que pour Q petit, c'est à dire si on calcule F sur des volumes grands par rapport à ξ .

(23) T^* n'est pas exactement la température de transition : voir § V.

(24) Les constantes élastiques locales L sont reliées aux constantes élastiques macroscopiques K de la phase nématique par des relations du type : $K = LQ^2$ où Q est le paramètre d'ordre de la phase nématique (voir A. SAUPE. Z. Naturforschg 15a, 810 (1960)

(25) P. PINCUS. Solid. State Comm. 7, 415 (1969)

(26) B. DELOCHE et B. CABANE (à paraître).

(27) J. ZADOC-KAHN. Annales de Phys. (Paris) 6, 31 (1936)

V. ZVEKKOV. Acta Physicochem. USSR 19, 86 (1944)

(28) T.W. STINSON III et J.D. LITSTER. Phys. Rev. Letters 25, 503 (1970)

(29) En principe, dans les expériences de RMN, si le paramètre d'ordre induit par le champ appliqué n'est pas nul, la raie observée devrait être un doublet. En fait, le paramètre d'ordre induit est tellement faible que la séparation du doublet correspondant est beaucoup plus petite que la largeur de raie observée : pour le spectre RMN, on peut donc considérer le liquide comme isotrope au dessus de T_c .

(30) J.D. LITSTER et T.W. STINSON III. J. Appl. Phys. 41, 996 (1970)

(31) S. CANDAU (communication privée)

(32) P. MARTINOTY et S. CANDAU. III^d Int. Liq. Cryst. Conf. Berlin 1970 (à paraître dans Mol. Cryst. and Liq. Cryst).

(33) La relation de dispersion correcte en phase nématique est :

$$\omega = \frac{K}{\eta} q^2$$

Un tableau des correspondances entre fréquences et longueurs d'onde est donné par T.C. LUBENSKY, Phys. Rev. A. 2, 2497 (1970)

(34) Dans la théorie de Landau pour les transitions du 2^o ordre, la longueur de cohérence ξ est reliée aux dimensions microscopiques ξ_0 du système par une relation du type :

$$\xi = \xi_0 \frac{T^*}{T - T^*}$$

Pour un nématique, ξ_0 est une longueur moléculaire typique. Avec $\xi_0 = 17\text{\AA}$, $T^* = 400^\circ\text{K}$, $T - T^* = 3^\circ\text{K}$, on obtient :

$$\xi \sim 200 \text{\AA}$$

(35) J.W. DOANE and D.L. JOHNSON. Chem. Phys. Lett. 6, 291 (1970)

(36) T.C. LUBENSKY. Phys. Rev. A. 2, 2497 (1970)

(37) V. ZWETKOFF. Acta Physicochim. USSR 6, 865 (1937)

V. ZWETKOFF. Acta Physicochim. USSR 18, 358 (1943)

(38) N.D. GERSHON, E. ZAMIR et A. BEN REUVEN

Proceedings of the Discussion Meeting of the Deutsche Bunsen-Gesellschaft für
Physikalische Chemie, Herrenalb 1970.

(39) D.E. O'REILLY. J. Chem. Phys. 49, 5416 (1968)

(40) Autrement dit : on est en régime de collisions faibles.

Dites moi où, n'en quel pays
Est Flora, la belle romaine ...
... qui beauté eut bien plus qu'humaine
mais où sont les neiges d'antan ?

(François Villon)

ANISOTROPIE DES CORRELATIONS

DE POSITION

DANS LE TELLURE LIQUIDE

I. INTRODUCTION

Les propriétés d'un liquide dépendent essentiellement de l'échelle à laquelle on l'observe (1). Par exemple, si on s'intéresse à la structure d'un liquide monoatomique, on peut distinguer plusieurs situations :

- Pour les grandes distances, c'est à dire pour des dimensions macroscopiques, la plupart des liquides paraissent complètement désordonnés.

- Une grande partie des comportements typiques de l'état liquide (fluidité, diffusion) sont liés à la structure à courte distance du liquide, c'est à dire à l'ordre et au désordre qu'on rencontre sur des longueurs qui valent quelques distances interatomiques.

- A l'échelle d'un atome et de sa première sphère de coordination, on trouve généralement un ordre local assez fort, qui peut éventuellement rappeler celui du solide : les distances, et le nombre des premiers voisins d'un atome donné sont assez bien définis. Nous allons nous occuper essentiellement de cette échelle locale (= un atome et sa première sphère de coordination), qui est beaucoup plus facile à représenter que l'échelle des "courtes distances". De plus, nous nous limiterons aux cas où les positions angulaires respectives des premiers voisins sont également bien déterminées.

A. QUELQUES EXEMPLES DE LIQUIDES A STRUCTURE LOCALE ANISOTROPE

On s'intéresse à l'anisotropie de la structure locale du liquide, c'est à dire à l'anisotropie de la première sphère de coordination d'un atome ou d'une molécule. Dans la première partie (étude de la fonction d'autocorrélation des orientations dans un liquide nématique) on a étudié l'anisotropie locale produite dans un liquide moléculaire par les orientations des molécules voisines. Ici, on étudie plutôt l'anisotropie liée aux positions des molécules ou des atomes voisins.

(a) Différents types d'anisotropie

- L'anisotropie la plus simple est une anisotropie axiale ; par exemple, la structure du liquide peut être formée d'un système de chaînes. Les polymères fondus, organiques (polyméthylène ...) ou inorganiques (soufre ...) sont des exemples classiques de telles structures en chaînes. D'une manière plus générale, on pourrait classer dans cette rubrique les liquides pour lesquels les corrélations de position entre molécules ou atomes voisins sont essentiellement unidimensionnelles : corrélations fortes entre éléments d'une "chaîne", faibles entre éléments de "chaînes" différentes, même si ces chaînes ne sont pas très bien individualisées. Dans de nombreux liquides organiques, on trouve de telles "chaînes" de molécules reliées entre elles par des liaisons hydrogène (alcools, HF, HCN, acide oxalique ...). La longueur et la durée de vie de ces chaînes sont évidemment très limitées. Néanmoins, chaque molécule est, en moyenne, surtout liée linéairement à 2 plus proches voisines.

- On peut ensuite considérer le cas d'une anisotropie locale "planaire", correspondant à des corrélations localement bidimensionnelles ; à partir d'un système de chaînes, on pourrait obtenir de telles corrélations par réticulation partielle. Il semble difficile d'avoir un bon liquide si ces "plans" sont très développés ; on imagine mal un liquide fait de plans infinis glissant les uns sur les autres (dans les solides, les structures en couches sont assez classiques : graphite, arsenic ...). Par contre, rien ne s'oppose à ce qu'on ait des corrélations à 2 dimensions de portée limitée dans le temps et dans l'espace : nous verrons que le tellure liquide en fournit un bon exemple (16)

- De même, des corrélations anisotropes à 3 dimensions (structures tétraédriques ou cubiques) ne permettent l'état liquide que si elles ne sont pas trop fortes. Un exemple important de corrélations anisotropes à 3 dimensions est fourni par la structure de l'eau (2) : près du point de fusion, la plus grande partie des molécules d'eau sont liées à leurs 4 plus proches voisines par des liaisons hydrogène d'une manière tout à fait semblable à l'arrangement tétraédrique des molécules d'eau dans la glace. Ces liaisons sont vraiment anisotropes (elles supposent un certain alignement H ... O-H, bien que la tolérance angulaire soit assez grande), mais suffisamment faibles pour permettre des réarrangements faciles de la structure locale du liquide. Le désordre de position dans l'eau est également facilité par la présence, en concentrations croissant avec la température,

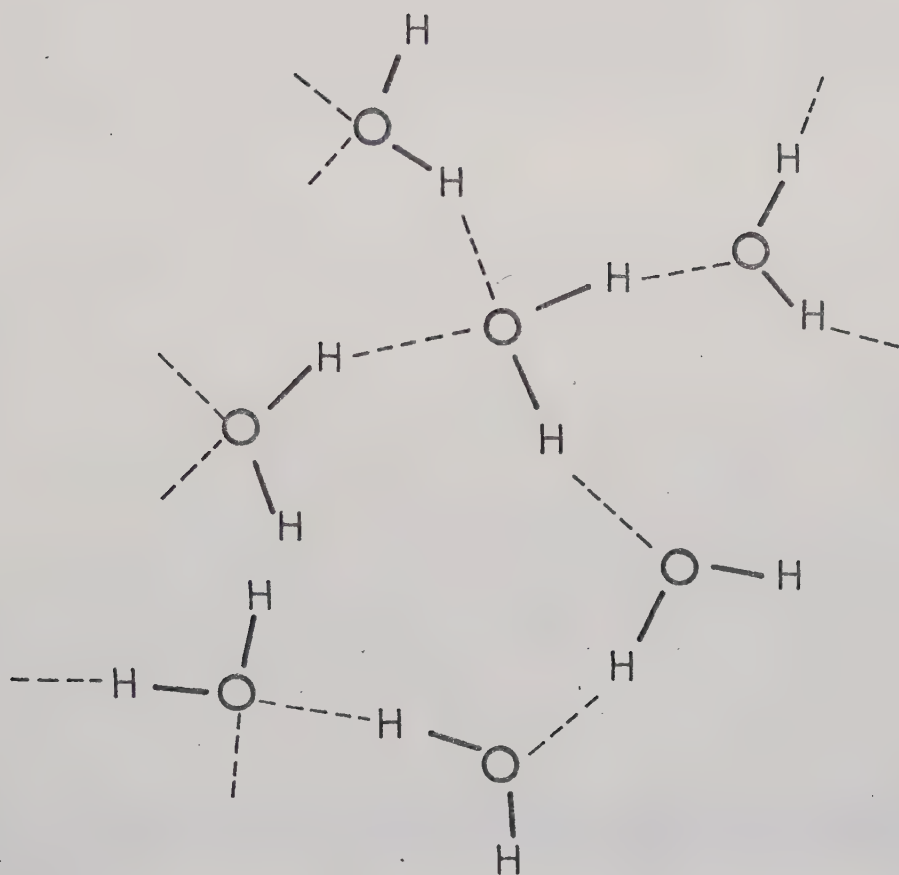


Fig 1'

d'un certain nombre de molécules d'eau liées par 2 ou 3 liaisons hydrogène seulement. (fig.1)

Nous verrons que ce genre de corrélations localement anisotropes, chaque molécule étant reliée à ses voisins par un petit nombre de liaisons assez directives, est topologiquement assez semblable à ce qu'on rencontre dans le tellure liquide, bien que la nature des liaisons et la thermodynamique du système soient fondamentalement différentes.

On peut résumer ces spéculations en énonçant les conditions qui paraissent nécessaires pour l'existence d'une structure localement anisotrope dans un liquide :

- . il faut qu'on ait un système de liaisons anisotropes, par exemple des liaisons covalentes ou bien des liaisons hydrogène.

- . Il faut que ce système puisse être liquide : ceci impose, ou bien, que les liaisons ne soient pas trop fortes (liaisons hydrogène), ou bien que le système de liaisons soit limité (polymères : liaisons covalentes fortes s'étendant seulement dans une dimension).

R. DESCRIPTION DE LA STRUCTURE LOCALE PAR DES FONCTIONS DE CORRELATION A 2 OU 3 PARTICULES.

(α) En principe, une description complète de la structure d'un fluide de N particules nécessite la connaissance statistique des distributions spatiales des N particules les unes par rapport aux autres : on représente cette corrélation statistique entre les positions des N particules par une fonction de distribution $g(r_1, r_2, \dots, r_N)$: elle donne la densité de probabilité pour que la particule 1 soit en r_1 ... et la particule N en r_N ; cette fonction est normalisée de telle sorte que $g = 1$ pour des particules sans interaction (1).

En fait dans un liquide, l'ordre à courte distance ne s'étend pas sur plus de quelques distances interatomiques. Au delà, le liquide est complètement désordonné ; en particulier, les fonctions de corrélation mesurées expérimentalement (ce sont les fonctions de distribution de paires $g(r_1, r_2)$), sont très voisines de 1. Autrement dit, l'extension spatiale des corrélations est assez faible,

et toutes les corrélations non triviales concernent des petits groupes de quelques particules très proches. Il suffit donc, pour avoir une bonne représentation de la structure locale du liquide, de connaître les fonctions de corrélation à 2, 3, 4, ... particules. Malheureusement, seule la fonction de distribution de paires $g(r_1, r_2)$ est accessible dans une expérience de diffraction.

(β) Cas des liquides simples (forces centrales)

Les forces entre atomes dans les liquides simples (Argon, métaux liquides usuels) sont à peu près centrales : elles dérivent de potentiels quasiment isotropes $V(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = V(|\vec{r}|)$ (c'est à dire indépendante de la direction de $\vec{r} = \vec{r}_1 - \vec{r}_2$ par rapport à l'environnement local des atomes 1 et 2). On peut expliciter la signification de cette approximation en examinant les interactions potentielles dans un petit groupe de 3 atomes (fig. 2a). Dire que les forces sont centrales signifie essentiellement que, du point de vue de l'atome 3, l'isotropie de la structure électronique de l'atome 2 n'est pas trop perturbée par la liaison 1 - 2 ; clairement, ce sera une bonne approximation si les liaisons sont faibles. Ainsi, les énergies des configurations représentées sur les figures 2a et 2b sont peu différentes : l'énergie du triplet 1 2 3 dépend peu de l'angle des liaisons 1 - 2 et 2 - 3, et, d'une manière plus générale, des positions relatives de 1 et 3 tant que ceux-ci n'interagissent pas directement. On peut alors décomposer l'énergie potentielle $V_{(1\ 2\ 3)}$ du triplet en potentiel de paires $V_{(1\ 2)}$ et négliger le terme de couplage indirect $W_{(1\ 2\ 3)}$:

$$V_{(1\ 2\ 3)} = V_{(1\ 2)} + V_{(2\ 3)} + V_{(3\ 1)} + W_{(1\ 2\ 3)}$$

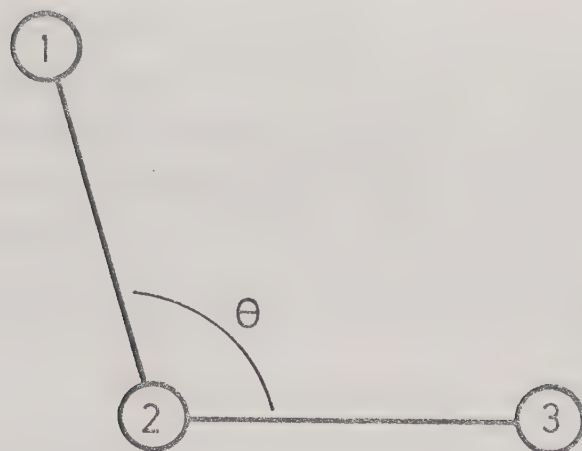
En résumé, dans les liquides où les forces entre atomes dépendent peu des angles respectifs des liaisons, on peut décomposer l'énergie potentielle de n'importe quel groupe d'atomes en une somme d'interactions entre paires d'atomes (1).

Naturellement, on voudrait décomposer de la même manière les corrélations entre plusieurs atomes, et les exprimer en fonction des corrélations de paires $g(1, 2)$, qu'on sait mesurer par une expérience de diffraction. L'approximation la plus simple permettant cette décomposition est l'approximation de superposition (1), due à Kirkwood :

$$g(1, 2, 3) = g(1, 2) g(2, 3) g(3, 1)$$

...

a)



b)



Cette approximation est correcte quand l'une des particules est assez éloignée des deux autres. Quand les 3 particules sont très proches, elle revient à négliger les corrélations indirectes entre 1, 2 et 3 produites par les autres particules du liquide. En effet, si les 3 particules sont isolées du reste du liquide, on peut écrire :

$$g(1, 2, 3) \propto e^{-\beta V_{123}} = e^{-\beta V_{12}} e^{-\beta V_{23}} e^{-\beta V_{31}} \\ \propto g(1, 2) g(2, 3) g(3, 1)$$

Cette approximation n'est évidemment pas très bonne dans un liquide dense, et on peut obtenir de meilleurs résultats avec d'autres approximations qui prennent en compte les termes à 4 particules (équations P Y K et H N C (1)).

Toutes ces approximations aboutissent à une équation intégrale reliant les forces interatomiques (c'est à dire les potentiels de paires) aux fonctions de corrélation $g(r)$ (équations BGY, PYK, ou MNC (1)). Connaissant les potentiels on peut donc calculer les corrélations, ou bien remonter aux forces à partir des fonctions de corrélation mesurées.

(Y) Liquides localement anisotropes (forces non centrales)

Dans le cas de liaisons très "directes" (liaisons covalentes, liaisons hydrogène), les potentiels d'interactions à 3 particules dépendent essentiellement des angles des liaisons (fig.2a). Clairement, la décomposition des énergies potentielles en potentiels de paires n'est plus possible :

$$V_{123} \text{ est très différent de } V_{12} + V_{23} + V_{31}$$

Par exemple les énergies des configurations représentées sur les figures 2a et 2b sont très différentes, même si l'interaction directe entre 1 et 3 est faible.

Pour les mêmes raisons (corrélations indirectes dominantes), l'approximation de superposition pour les corrélations est très mauvaise dans de tels liquides :

$$g(1, 2, 3) \text{ est très différente de } g(1,2) g(2,3) g(3,1)$$

En fait, quand les potentiels et les corrélations dépendent essentiellement des angles des liaisons, la fonction de corrélation à 2 particules $g(1,2) = g(r)$ n'est pas une information suffisante : il faudrait connaître au moins les fonctions de corrélation à 3 particules pour pouvoir se faire une bonne idée de la structure locale du liquide. Comme on ne peut de toute façon mesurer que $g(1,2)$, on est obligé de fabriquer un modèle de la structure locale à partir des renseignements qu'on possède sur la nature des liaisons.

Autrement dit, il faut cette fois utiliser à la fois les données expérimentales sur les corrélations de paires $g(r)$ et les renseignements théoriques sur les potentiels d'interactions à 2 et à 3 particules pour pouvoir se faire une idée des corrélations à 3 particules. C'est une procédure de ce type qui va être appliquée ici au cas du tellure liquide :

- on tire de $g(r)$ toutes les informations possibles, et en particulier celles qui sont indirectement reliées aux corrélations à 3 particules (nombre d'atomes premiers voisins, distance et nombre des atomes seconds voisins)

- connaissant la nature des liaisons, on essaye d'imaginer quelles sont les configurations locales possibles, et quelles sont leurs énergies.

- on essaye de construire un modèle compatible avec $g(r)$, les énergies estimées précédemment, et les autres propriétés du liquide. Parmi ces propriétés, on utilise en particulier :

- . les propriétés dynamiques de la structure (à haute fréquence, vibrations des liaisons ; à basse fréquence, viscosité ou autodiffusion).

- . Les propriétés électroniques du liquide, et leurs relations avec sa structure locale.

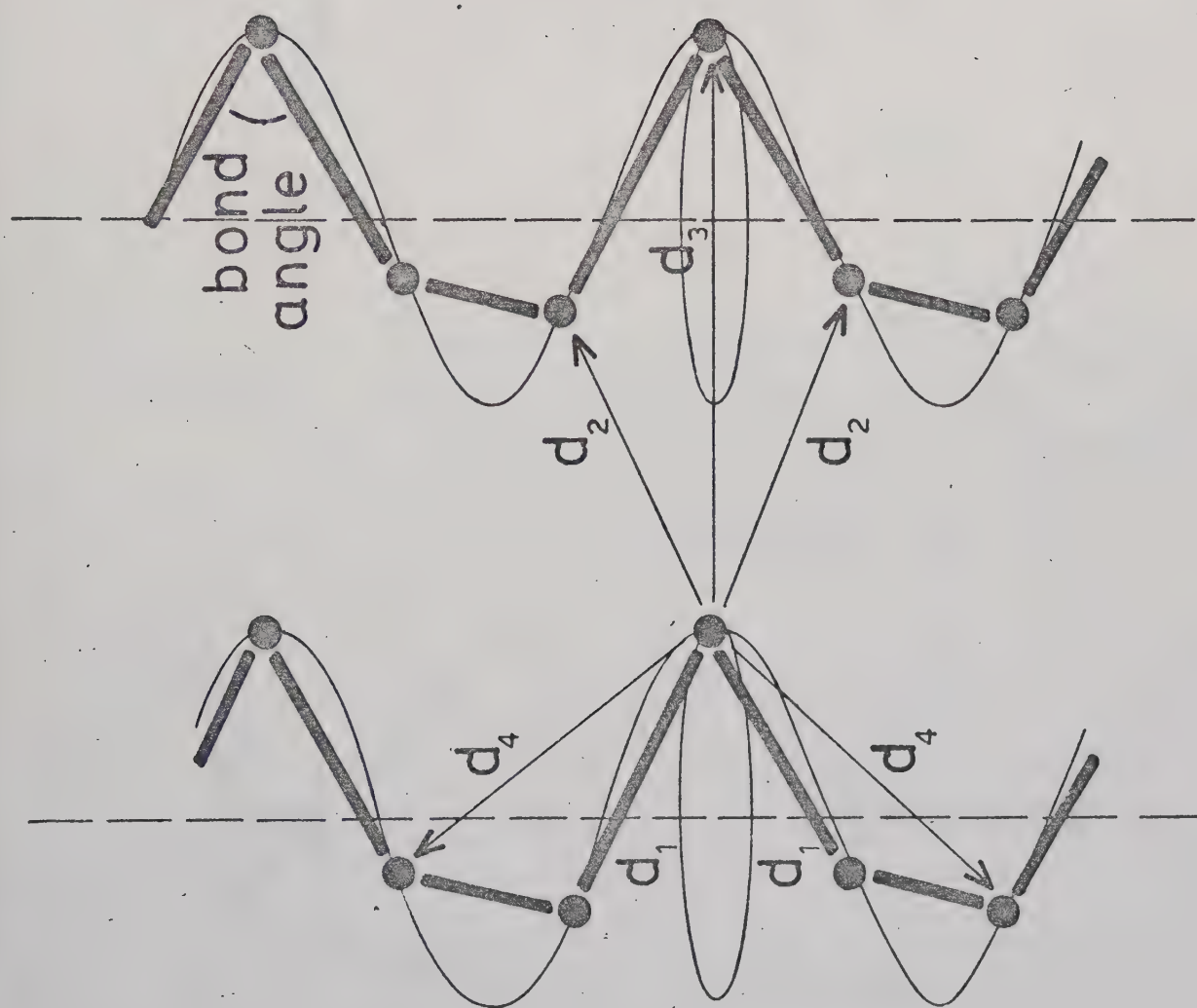
C. CHIMIE PHYSIQUE DES ELEMENTS DU GROUPE VI B (3) (4)

(α) La configuration électronique d'un atome de tellure isolé est $5s^2 5p^5$. Comme pour tous les autres éléments du groupe VI B (O, S, Se, Te, Po) il lui manque 2 électrons pour avoir une couche externe complète de 8 électrons. Ceci correspond à une valence 2 : la configuration d'énergie minimum est celle où l'atome de

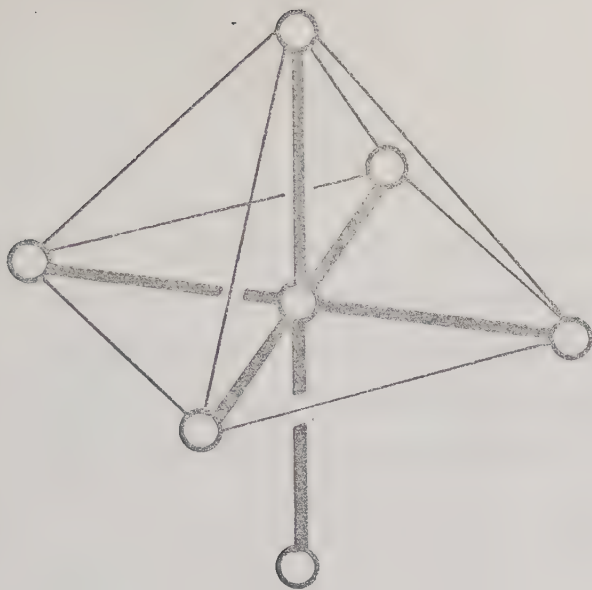
tellure forme 2 liaisons covalentes avec des atomes voisins. Dans l'état condensé, un tel système de liaisons conduit à la formation de chaînes (fig.3) (liaisons successives en position trans) ou d'anneaux (liaisons successives en position cis). La cohésion entre ces chaînes ou ces anneaux est assurée par des liaisons de Van der Waals, qui tendent à assurer un empilement aussi complet que possible. Du point de vue des liaisons covalentes, la position cis (anneaux) est un peu plus favorable, mais l'empilement hexagonal des chaînes est plus compact qu'un empilement monoclinique ou rhomboédrique d'anneaux. Dans le soufre, les attractions de Van der Waals ne sont pas très fortes, et le solide est formé d'anneaux assez indépendants les uns des autres. Dans le sélénium, elles sont plus importantes (5), et les phases solides formées d'anneaux sont instables par rapport à celles formées de chaînes. Le tellure solide peut aussi être décrit comme un empilement de chaînes, mais les liaisons entre chaînes sont déjà presque aussi fortes (= seulement 2 fois plus faibles) (4) (9) que les liaisons dans une chaîne. Enfin, quand on arrive au polonium, les chaînes perdent leur individualité, et s'inscrivent sur un réseau cubique simple.

(β) On peut reprendre la discussion précédente dans l'autre sens (= à partir du polonium), en décrivant les structures cristallines de Te, Se, et S comme des réseaux cubiques simples de plus en plus distordus. Dans cette distorsion, on déplace chaque atome de façon à le rapprocher de deux de ses 6 voisins (6) (4) (fig.4). Les 2 liaisons courtes correspondantes sont les liaisons "covalentes" qui forment les chaînes, les 4 liaisons longues reliant chaque atome d'une chaîne à ses plus proches voisins sur les chaînes voisines (fig.3). Plus la distorsion est grande, plus les chaînes sont indépendantes. Un bon critère pour cette indépendance des chaînes est l'angle θ des deux liaisons fortes ("covalentes") : pour un réseau cubique simple il est égal à 90° ; plus il est grand ($> 90^\circ$), plus grandes sont les distances d_2 entre atomes de chaînes voisines, et plus indépendantes sont les chaînes (fig.4). On trouve $\theta = 90^\circ$ pour Po, $102,6^\circ$ pour Te, $105,5^\circ$ pour Se, et 106° pour S. Cette augmentation de θ pour les éléments légers est due à un accroissement du degré d'hybridation des orbitales liantes (3) : si les niveaux atomiques s et p sont très éloignés en énergie, le degré d'hybridation sp sera faible, et les orbitales liantes seront peu différentes d'orbitales p : θ sera voisin de 90° . Au contraire si les niveaux s et p sont proches, on aura une forte hybridation sp, et θ sera plutôt voisin de 109° (orbitales sp^3). En fait, les niveaux s et p sont proches pour les éléments légers, éloignés pour les éléments lourds : ceci explique pourquoi les interactions entre chaînes sont de plus en plus fortes quand on descend la colonne S, Se, Te, Po.

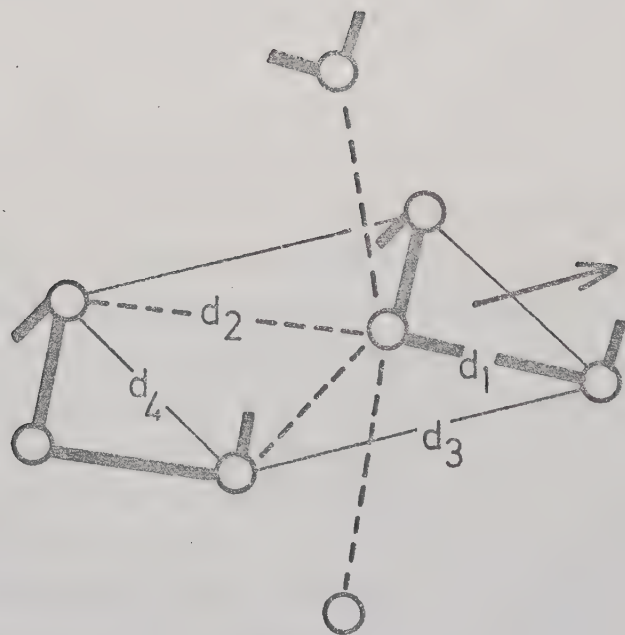
Fig 3'



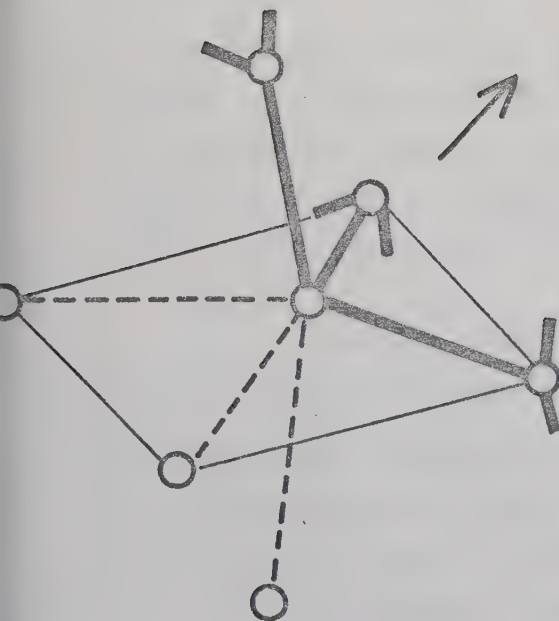
Cubique simple
($Po \propto$)



Te solide



Te liquide



($d_3 = d_4$ pour Te)

(γ) Nous pouvons maintenant passer à une description un peu plus précise de la structure électronique du tellure solide. L'existence de liaisons fortes (covalentes) dans les chaînes suggère une description des états électroniques du tellure comme des combinaisons linéaires d'orbitales atomiques (L.C.A.O.)(7). Cette méthode a été appliquée au tellure par Reitz (8) et par Hulin (9).

- Dans une première étape, on décrit les orbitales moléculaires des chaînes dans le cas où les angles des liaisons covalentes seraient de 90° (c'est à dire que les atomes forment un réseau cubique simple), mais en supposant quand même que les chaînes sont bien individualisées, c'est à dire que chaque atome n'interagit qu'avec 2 de ses voisins (8) (on néglige donc le recouvrement de ses orbitales avec celles de 4 autres voisins). Dans un cristal cubique, les orbitales p_x , p_y , p_z ne se mélangent pas ; pour l'atome représenté sur la figure 5, les orbitales p_x et p_z sont respectivement responsables des liaisons covalentes ("liaisons σ ") avec les 2 voisins de la même chaîne. Des combinaisons linéaires de toutes ces orbitales atomiques p pointant dans la direction des liaisons σ donnent les orbitales moléculaires liantes et antiliantes de la chaîne ; les niveaux liants sont séparés des niveaux antiliants par une énergie qui est de l'ordre de grandeur de l'énergie de cohésion de la chaîne. L'orbitale p_z de l'atome représenté sur la figure 5 a un recouvrement plus faible avec les orbitales parallèles des 2 mêmes voisins ("liaisons π ") (les intégrales de recouvrement π sont à peu près le tiers des intégrales σ). Les niveaux liants et antiliants π ne sont pas séparés et forment une seule bande, centrée à peu près sur la position des niveaux atomiques p (10).

Les états électroniques correspondant aux niveaux de valence des atomes de tellure de la chaîne se succèdent donc de la manière suivante :

- les niveaux 5s profonds, non mélangés aux niveaux p , et occupés complètement (2 électrons s par atome)
- les niveaux liants p correspondant aux liaisons σ , occupés complètement (2 électrons par atome, 2 orbitales liantes par atome)
- les niveaux liants et antiliants p correspondant aux liaisons π , également occupés complètement (2 électrons par atome, une orbitale liante et une orbitale antiliante par atome)
- les niveaux antiliants p correspondant aux liaisons σ , vides (le tellure n'a que 6 électrons de valence).

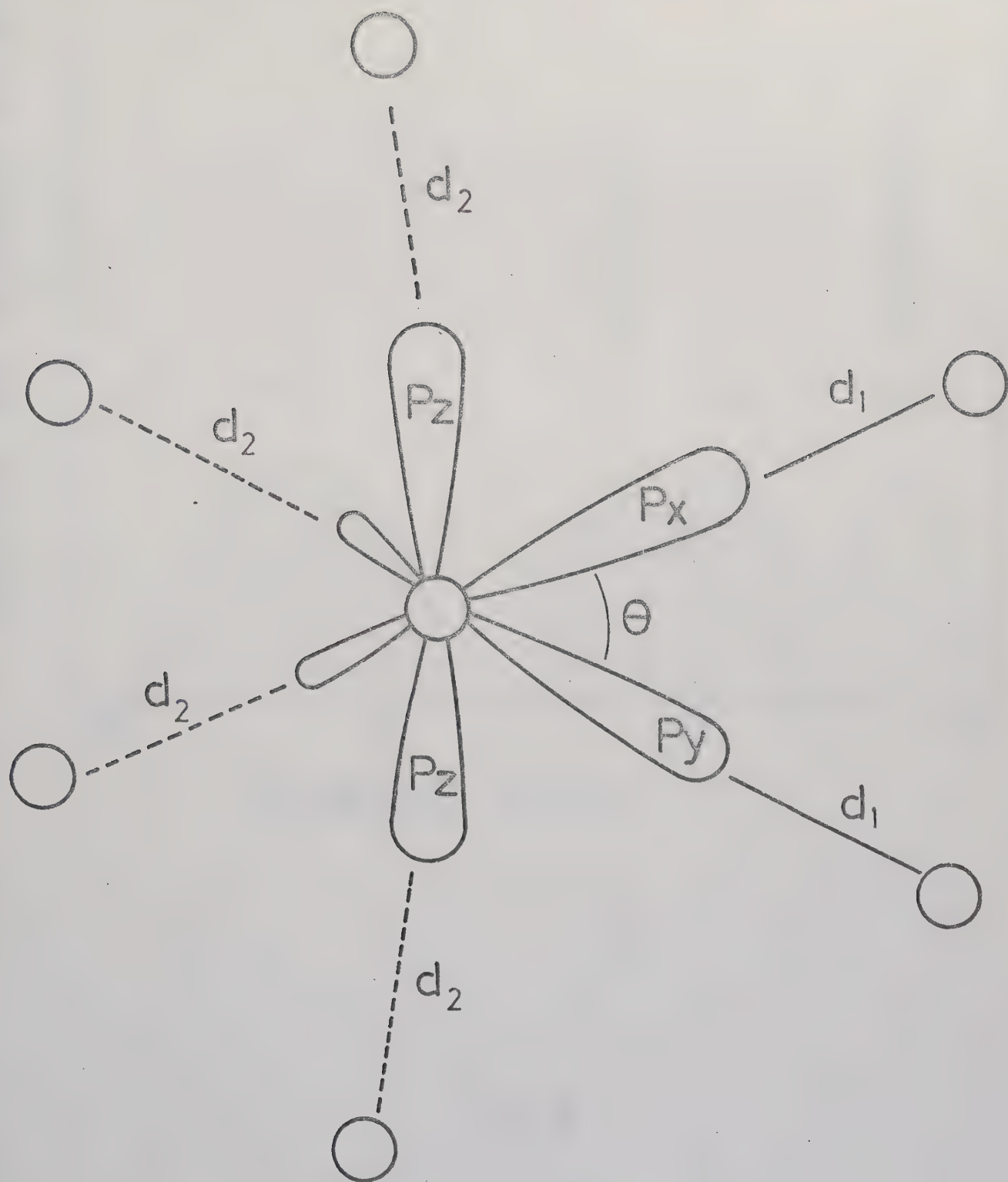


Fig 5'

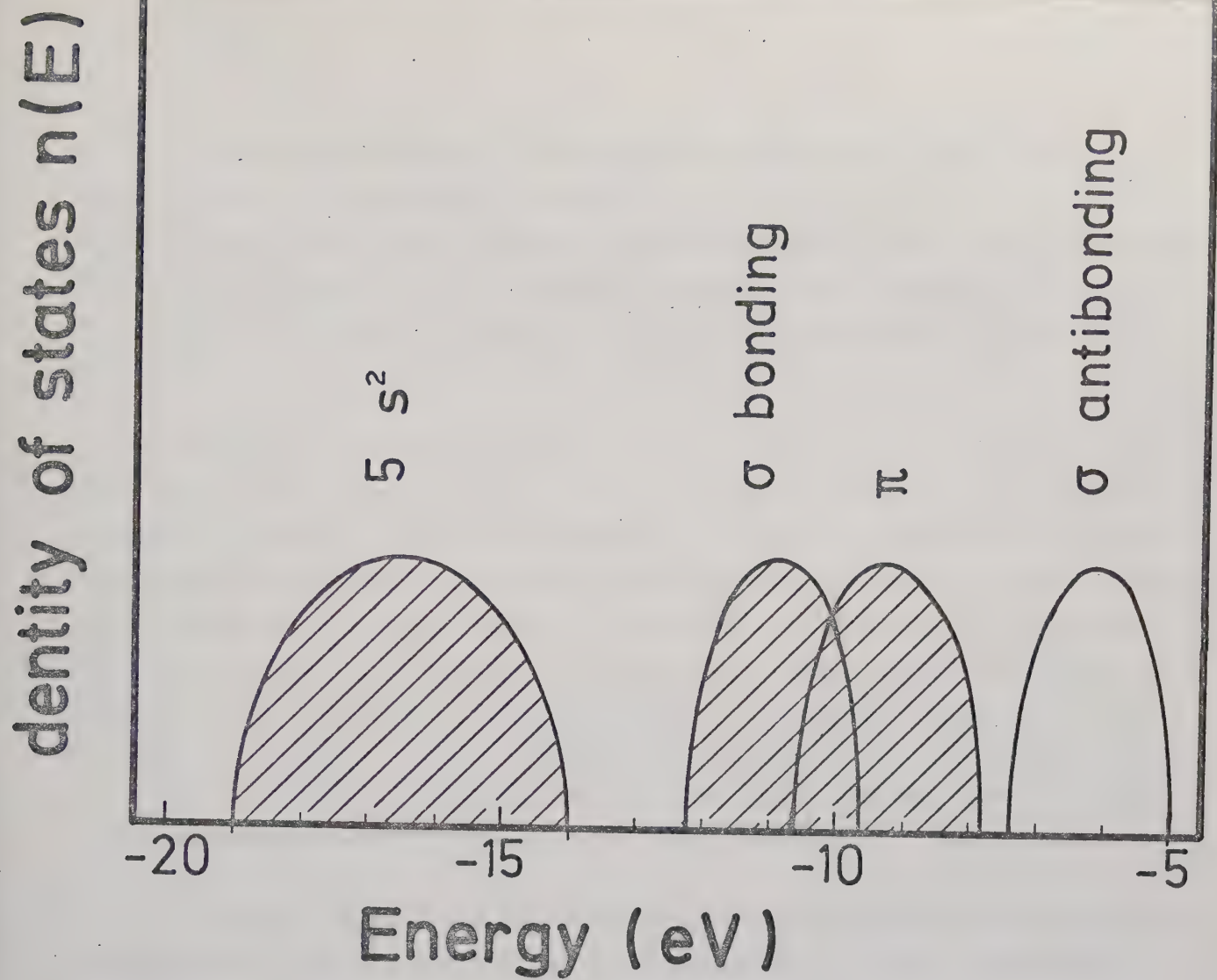


Fig 6'

La densité d'états en énergie $n(E)$ correspondant à cette structure électronique est dessinée qualitativement sur la figure 6. La stabilité des chaînes est assurée par le fait que les niveaux antiliants σ sont vides. Les propriétés semiconductrices du tellure viennent du gap (bande d'énergies interdites) situé entre les niveaux de valence π et la bande de conduction (niveaux antiliants σ).

- Cette approximation consistant à inscrire les chaînes sur un réseau cubique, et à négliger les couplages avec 4 avec des 6 voisins de chaque atome est évidemment peu réaliste. Une première amélioration consiste à distordre le réseau cubique de façon à obtenir le réseau exact du tellure, où chaque atome a 2 voisins proches (dans la même chaîne) et 4 voisins plus éloignés (sur les chaînes voisines) (8). Cette déformation de l'angle des liaisons covalentes mélange partiellement les orbitales 5p responsables de ces liaisons avec des orbitales s ; le degré d'hybridation des orbitales p correspondant à un angle de 103° est de l'ordre de 15 à 20%. Il faudrait ensuite tenir compte des couplages de chaque atome avec ces 4 voisins éloignés par un calcul de perturbation.

On peut obtenir une meilleure description théorique en travaillant directement sur le réseau réel, et en introduisant dès le départ les couplages avec tous les 6 voisins de la première sphère de coordination de chaque atome (9). On distingue dans ce cas deux types de couplages :

- . les couplages avec les 2 voisins plus proches, décrits par les paramètres σ (recouvrement d'orbitales pointant dans la direction de la liaison) et π (recouvrement d'orbitales perpendiculaires à la liaison)
- . les couplages avec les 4 voisins plus éloignés, décrits par des paramètres σ' et π' .

En calculant les intégrales de recouvrement correspondantes, on trouve :

$$\sigma' \sim \frac{1}{2} \sigma \quad \text{et} \quad \pi' \sim \frac{1}{3} \pi$$

Les couplages entre chaînes sont donc presque aussi importants que les couplages à l'intérieur de la chaîne. L'introduction de ces interactions entre chaînes change beaucoup la forme des bandes de valence et de conduction du tellure ; la forme générale de la densité d'états $n(E)$ reste semblable à celle représentée sur la figure 6.

...

D. SPECULATIONS PRELIMINAIRES SUR LE COMPORTEMENT DU TELLURE EN PHASE LIQUIDE

(α) Dans le soufre et le sélénium, les liaisons covalentes dans une chaîne sont bien plus fortes que les liaisons entre chaînes. La fusion est produite par un affaiblissement substantiel des liaisons entre chaînes ; on obtient alors un liquide de chaînes partiellement indépendantes. Ce liquide est néanmoins un très mauvais liquide : aux fréquences élevées, les mouvements des chaînes ressemblent beaucoup à ceux des chaînes du solide (modes de vibration des chaînes (11)) ; à basse fréquence, les mouvements des chaînes sont essentiellement des modes de diffusion, mais la viscosité associée est très élevée. En résumé, l'anisotropie de la structure locale est très forte dans le solide, et elle est conservée dans le liquide.

(β) Au contraire, le système de liaisons métallique, tel qu'on le trouve dans les "bons" métaux liquides, est essentiellement isotrope : il permet donc une structure locale isotrope et une grande fluidité ; autrement dit, les métaux liquides usuels sont de bons liquides.

(γ) L'anisotropie locale dans le tellure solide est relativement faible : les liaisons d'un atome avec ses 2 voisins appartenant à la même chaîne ne sont pas beaucoup plus fortes que celles avec 4 voisins sur des chaînes voisines (4). On pourrait donc s'attendre à avoir, dans le liquide, une situation intermédiaire entre (α) et (β) :

- une rupture partielle ou un affaiblissement substantiel des liaisons covalentes
- une structure électronique qui serait celle d'un mauvais semi-métal
- des propriétés dynamiques où le spectre de vibration des chaînes disparaîtrait, mais où les temps de diffusion seraient encore lents et la viscosité élevée, c'est à dire en somme un comportement un peu "vaseux" et assez inqualifiable.

En fait, suivant la propriété regardée, on trouve soit un comportement du type (α), soit du type (β) ; il pourrait sembler qu'ils sont contradictoires :

- la structure locale est assurée par des liaisons covalentes dont les longueurs et les angles sont très bien définis.
- les propriétés dynamiques sont celles d'une structure covalente pour les temps courts (vibrations), mais pour les temps longs elles sont typiques d'un bon liquide (autodiffusion, viscosité)

...

- les propriétés électroniques sont vraiment celles d'un métal (grande densité d'états au niveau de Fermi).

On pourrait poser la question autrement, et se demander ce qu'est devenue l'anisotropie locale dans la phase liquide du tellure. Les développements qui suivent (§ II) suggèrent que la structure locale, tout en restant nettement covalente, acquiert une symétrie plus élevée que dans le solide. Ce changement de la symétrie locale est à l'origine des interprétations présentées au § III pour l'accroissement d'entropie observé à la fusion du tellure et pour sa fluidité, et au § IV pour ses propriétés métalliques.

II. STRUCTURE

A. TEMPERATURES INTERMEDIAIRES (ENTRE LE POINT DE FUSION $T_f = 450^\circ\text{C}$ ET LE POINT D'EBULLITION $T = 980^\circ\text{C}$)

La fonction de corrélation de paires $g(r)$ du tellure liquide a été mesurée par Breuil et Tourand dans une expérience récente de diffraction élastique de neutrons (12) (Fig.7). Les pics de cette fonction se trouvent approximativement aux distances d_1, d_2, d_3, d_4 de la structure covalente du tellure solide (fig.3, fig.4) ; ces pics sont bien plus marqués que dans les métaux liquides usuels (13). Ceci suggère que la structure du liquide est basée sur le même type de liaisons que celle du solide : en particulier, les longueurs et les angles des liaisons sont à peu près les mêmes (14). On peut donc essayer de construire une représentation de la structure locale du tellure liquide en partant de la 1^{re} sphère de coordination du tellure solide (15) :

- la 1^{re} sphère de coordination du tellure solide comprend 6 atomes (fig.4), dont 2 sont à la distance d_1 et 4 à la distance d_2 . La fonction de distribution de paires $g(r)$ du tellure liquide donne approximativement 3 voisins à la distance d_1 (fig.8) (d'après l'aire du premier pic) et 3 voisins à la distance d_2 (d'après l'aire du 2^{ème} pic). Un test élémentaire de la valeur de ces mesures de nombres de voisins consiste à vérifier si le nombre d'atomes dans la première sphère de coordination est bien 6 : on trouve 6,5 ; ceci donne une bonne idée des erreurs possibles (élargissements des pics, incertitudes sur les calculs d'aires).

- On essaye aussi de garder des angles de liaison semblables à ceux du solide

- pour cela, les 3 atomes les plus proches (distances d_1) de l'atome de référence doivent être des atomes adjacents de sa 1^{re} sphère de coordination ; les 3 angles de liaison correspondants sont ainsi identiques (fig.4)

- chacun de ces 3 atomes plus proches voisins possède 2 autres voisins à la même distance d_1 ; ces atomes sont donc reliés à l'atome de référence par 2 liaisons "covalentes" successives (fig.9). Si l'angle des liaisons covalentes est à peu près le même que dans le solide, ces 6 atomes se trouvent dans le 3^{ème} pic de

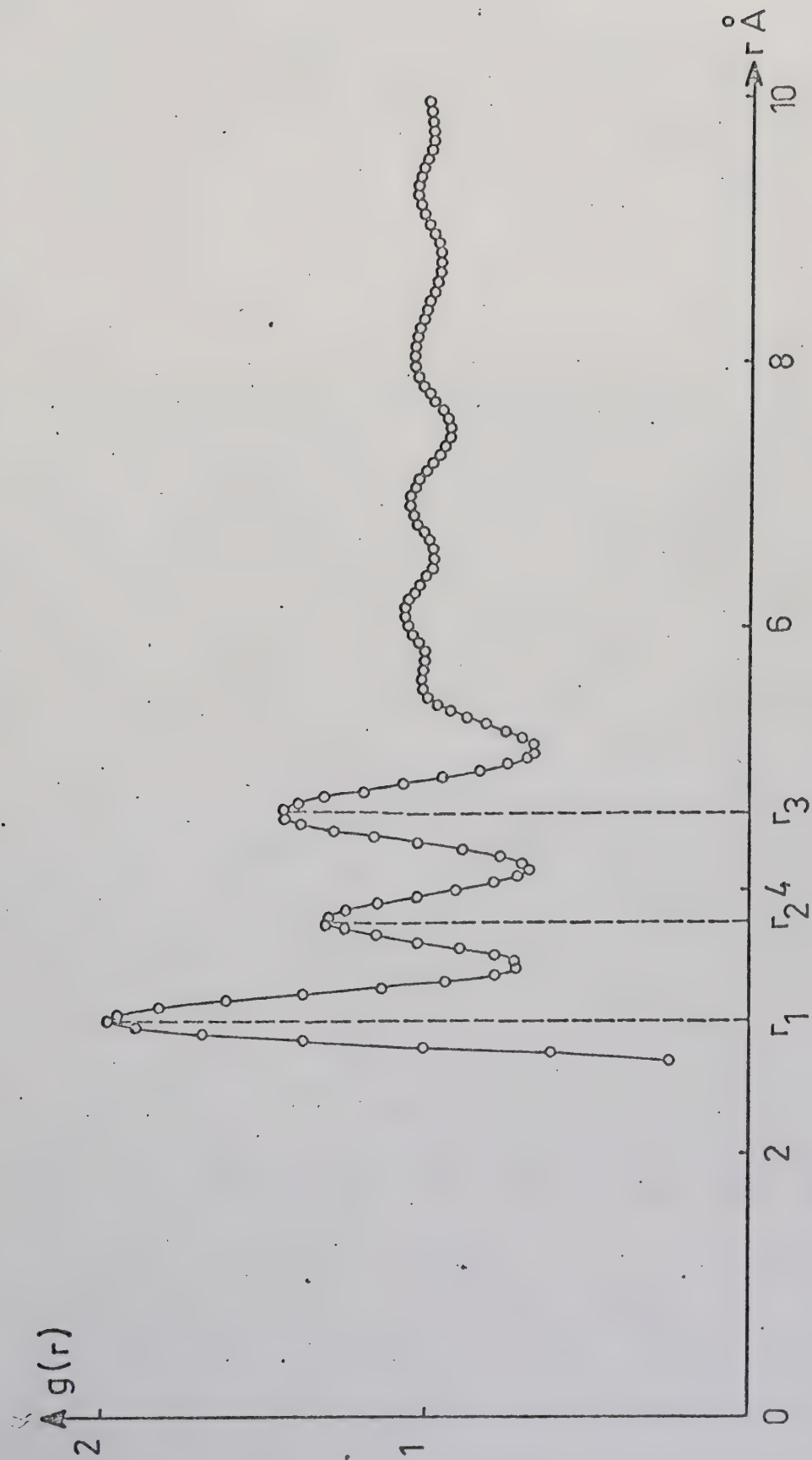


Fig 7'

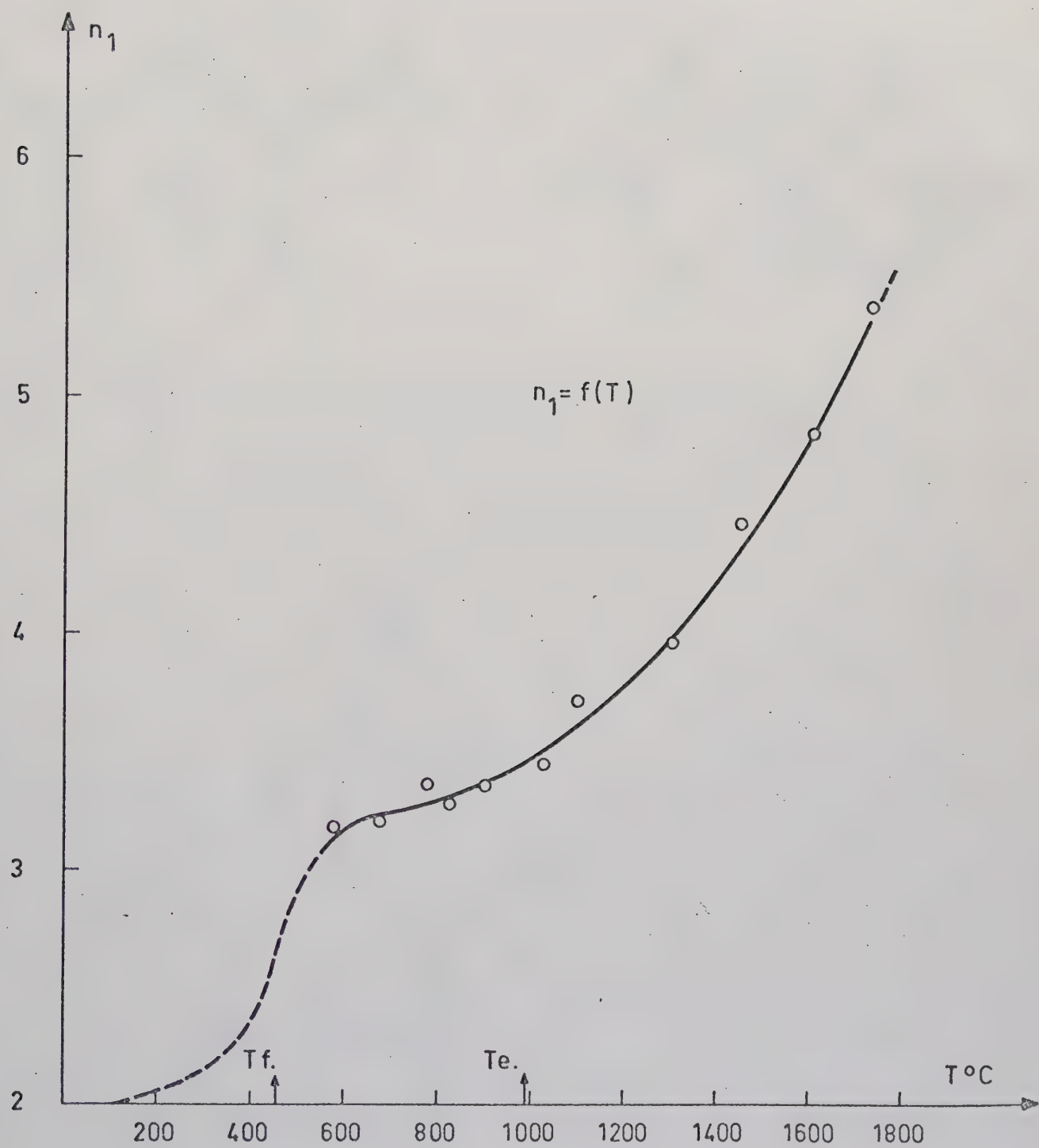
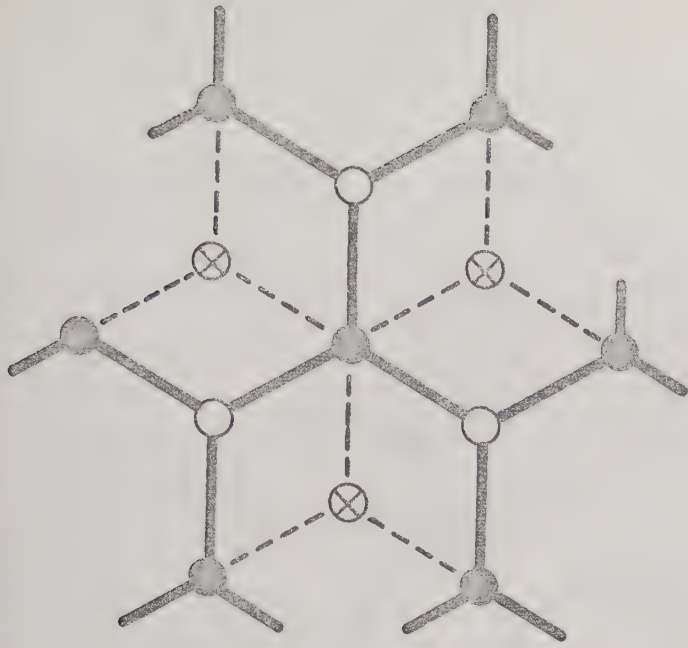
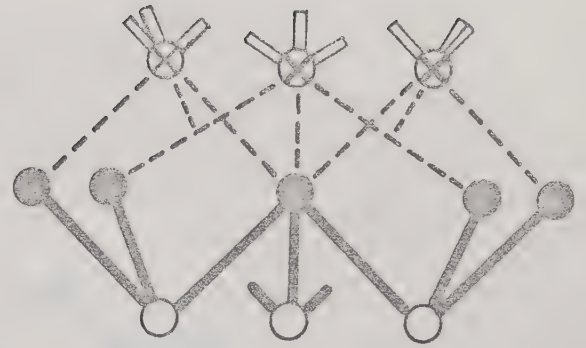


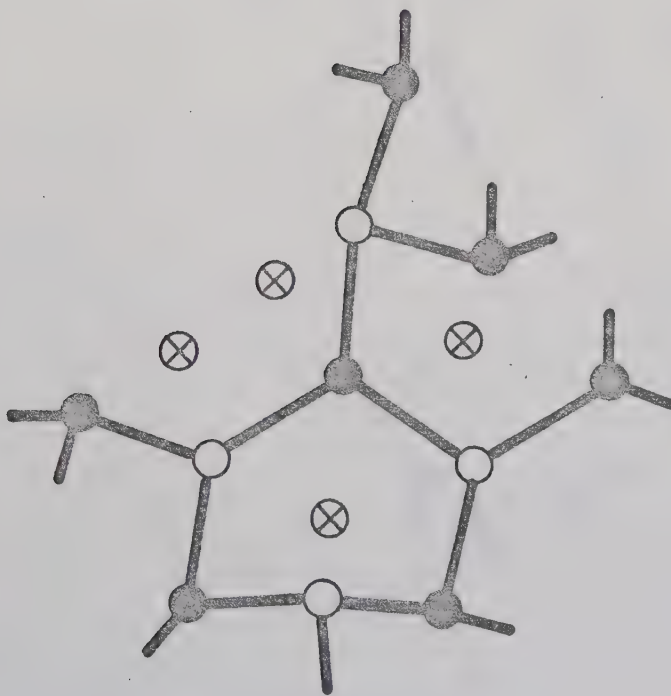
FIG. 8



a) "top"



b) "side"



c) distorted structure

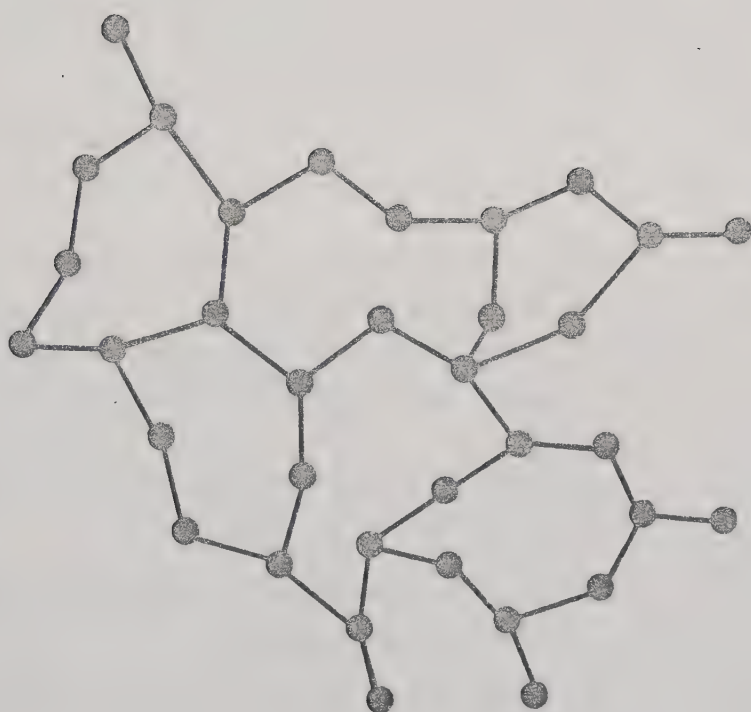


Fig 10'

$g(r)$ (d_4). Réciproquement, de la position du 3ème pic de $g(r)$ on peut déduire une valeur plus exacte de l'angle des liaisons "covalentes" : on trouve $\theta = 100^\circ$.

. Si la structure était régulière (pas de désordre), tous ces atomes liés entre eux par des liaisons covalentes formeraient un feuillet (fig.9). En fait, $g(r)$ ne présente pas de pics très importants au delà du 3ème maximum : il semble que la structure soit assez désordonnée pour des distances supérieures à d_4 . Dans ces conditions, on ne peut pas vraiment définir des feuillets ; il vaudrait mieux parler de corrélations localement bidimensionnelles, par opposition au cas des chaînes où on aurait des corrélations unidimensionnelles (17).

. Ce type de structure, avec 3 voisins proches définissant un feuillet, et 3 voisins éloignés dans un feuillet voisin, est bien connu : c'est la structure de l'arsenic (A7). Il est instructif de comparer les angles des liaisons "covalentes" dans ces différents matériaux ; on trouve :

(structures en chaînes) Se : $\theta = 105,5^\circ$

Te solide : $\theta = 102,6^\circ$

(structures A7) Te liquide : $\theta = 97,3^\circ$

As solide : $\theta = 97^\circ$

(structure cubique) Po α : $\theta = 90^\circ$

B. EVOLUTION EN TEMPERATURE

(α) Basses températures (400 à 500°C)

L'environnement local d'énergie minimale, pour un atome de tellure, est celui où il a seulement 2 voisins à la distance d_1 , et 4 à la distance d_2 : en effet, c'est ce type d'environnement qu'on trouve dans le solide. On peut donc supposer que si le liquide était stable à des températures assez basses, il se serait formé de chaînes (18). En fait, quand on descend en température vers le point de fusion, et surtout en surfusion, on trouve une variation assez rapide des propriétés du tellure liquide : la viscosité augmente, le coefficient d'autodiffusion diminue, et les propriétés électroniques deviennent moins typiques d'un métal. Les discussions des § III (dynamique) et IV (structure électronique) suggèrent que cette évolution traduit une tendance à la formation de "chaînes" infiniment courtes, ou plus exactement de sites "binaires" (atomes ayant seule-

ment 2 voisins covalents à la distance d_1) en solution dans un liquide de sites "ternaires" (atomes ayant 3 voisins à la distance d_1).

Il semble raisonnable d'admettre qu'au voisinage du point de fusion, les concentrations des sites binaires et ternaires sont du même ordre de grandeur (15) ; la figure 10 représente un tel mélange de sites binaires et ternaires (les points représentent les atomes, et les traits les liaisons courtes d_1). Pour avoir de vrais embryons de chaînes, c'est à dire des petites séries de sites binaires, il faudrait probablement descendre assez loin en surfusion, ou bien ajouter du sélénium (18)(19)

(β) Hautes températures (au dessus de 1100°C)

Au dessus de 1100°C, le nombre n_1 de voisins proches (distance d_1) croît, et approche 6 vers 1750°C, tandis que le nombre n_2 de voisins situés à la distance d_2 tend vers zéro (12) ; parallèlement, l'angle des liaisons covalentes (d_1) tend vers 90° (il vaut 93,5° à 1750°C), et on voit apparaître dans l'espace réciproque la raie 100 de la structure cubique simple (12). Il semble donc qu'on tende vers une structure locale cubique simple semblable à celle du Polonium α . Le système de liaisons est alors assez différent de ceux qui existent à plus basse température : on a 6 liaisons de force égale, au lieu de 2 ou 3 liaisons fortes + 4 ou 3 liaisons faibles. Ceci se traduit par un allongement d'environ 4% pour la distance d_1 , corrélé à la diminution de l'angle de liaison ; il s'agit donc vraiment d'une structure et d'un système de liaisons très différents de ceux qu'on observe à plus basse température.

C. CONCLUSIONS

(α) On a décrit la structure locale du tellure liquide par les positions radiales et angulaires des voisins immédiats de chaque atome/ L'évolution en température de cette structure locale peut être résumée de la manière suivante :

- à basse température ($T < T_f$) les corrélations de position ont une forte anisotropie axiale : la plupart des atomes sont reliés par des liaisons fortes à 2 voisins seulement ; on pourrait parler de corrélations fortes dans 1 dimension seulement.

...

- aux températures intermédiaires ($500^{\circ}\text{C} < T < 1100^{\circ}\text{C}$), l'anisotropie des corrélations de position est plutôt "planaire" : chaque atome est relié par des liaisons courtes à 3 voisins seulement, définissant localement un "feuillet".
- à haute température ($T > 1300^{\circ}\text{C}$), la structure locale devient cubique, et les corrélations de position sont relativement isotropes.

(β) L'évolution en température de cette structure locale est nécessairement liée à un accroissement de l'entropie du système, c'est à dire de son désordre. Une analyse en modes du désordre du liquide (§ III) montre qu'on est dominé par les modes à très courte longueur d'onde, c'est à dire par le désordre local. De ce point de vue, on peut comprendre intuitivement qu'une structure locale fortement anisotrope "donne" moins d'entropie qu'une structure locale relativement isotrope. Ce problème est assez semblable à celui du désordre de vibration dans certains semi-métaux solides (transition étain gris $\rightarrow$ étain blanc) ; le chapitre suivant présente une description schématique de la dynamique de la structure locale, et en particulier de ses modes de vibration.

III. DYNAMIQUE

A. TEMPS COURTS : VIBRATIONS

On s'intéresse d'abord à des échelles de temps beaucoup plus brèves que les temps de relaxation de la structure, c'est à dire à des temps beaucoup plus courts que les durées de vie des liaisons. Dans ce cas, on observe les vibrations des liaisons dans une structure relativement bien définie ("relativement bien définie" est suggéré par la finesse des pics de $g(r)$).

(α) Intuitivement, on imagine que le passage d'une structure locale fortement anisotrope (2 voisins à $d_1 + 4$ à d_2) à une autre plus isotrope (3 voisins à $d_1 + 3$ à d_2) devrait modifier certaines constantes élastiques, et changer les amplitudes des modes de vibration correspondants (20) :

- On n'attend pas de changements importants pour les constantes élastiques associées à des modes d'élongation des liaisons ; il se pourrait néanmoins que l'augmentation de la proportion de liaisons courtes d_1 produise un accroissement des constantes élastiques associées à certaines compressions de la structure locale.

- Au contraire on attend une diminution des constantes élastiques correspondant à certains cisaillements de la structure locale : par exemple, les modes associés, dans la structure $2 + 4$, à des cisaillements des chaînes pourraient devenir beaucoup plus "mous" dans une structure plus isotrope ($3 + 3$)

- Enfin les cisaillements "entre chaînes" devraient être plus difficiles (branchement)

(β) Les vibrations optiques de la structure du tellure liquide ont été observées en diffusion Raman par Pine et Dresselhaus (21). Nous commençons par rappeler quels sont les modes normaux de vibration dans le tellure cristallin (22). Dans la description en "chaînes" de la structure du tellure solide, on a successivement :

- Un faisceau de 3 branches optiques, de fréquences assez élevées ($2,5 \times 10^{12} \text{ sec}^{-1}$). Elles correspondent essentiellement à des vibrations d'élongation des liaisons. Pour $q = 0$, on a seulement 2 modes distincts :

...

. un mode A_1 , de symétrie Γ_1 , correspondant à une respiration symétrique de la chaîne (fig. 11). Ce mode est actif en Raman vers 122cm^{-1} (mais inactif en IR).

. un mode E' , de symétrie Γ_3 , 2 fois dégénéré. Ce mode correspond à une respiration asymétrique de la chaîne ; il est actif en Raman et en IR vers 142cm^{-1} .

- Un autre faisceau de 3 branches optiques, de fréquences moins élevées ($1,5 \times 10^{12}\text{sec}^{-1}$). Les vibrations correspondantes sont surtout des cisaillements de la structure locale. Pour $q = 0$, on a seulement 2 modes distincts :

. un mode A_2 , de symétrie Γ_2 , correspondant à une torsion des chaînes les unes par rapport aux autres. Les forces de rappel sont, dans ce cas, les forces entre chaînes dues aux liaisons d_2 . Ce mode est actif en IR vers $86,5\text{cm}^{-1}$, mais pas en Raman.

. un mode E'' , de symétrie Γ_3 , 2 fois dégénéré, correspondant à un cisaillement de la chaîne ("bending"), c'est à dire à une déformation des angles des liaisons d_1 . Il est actif en Raman et en IR vers 92cm^{-1} .

- Enfin 3 branches acoustiques, dont les pentes à $q = 0$ sont données par les mesures de vitesse du son (23)

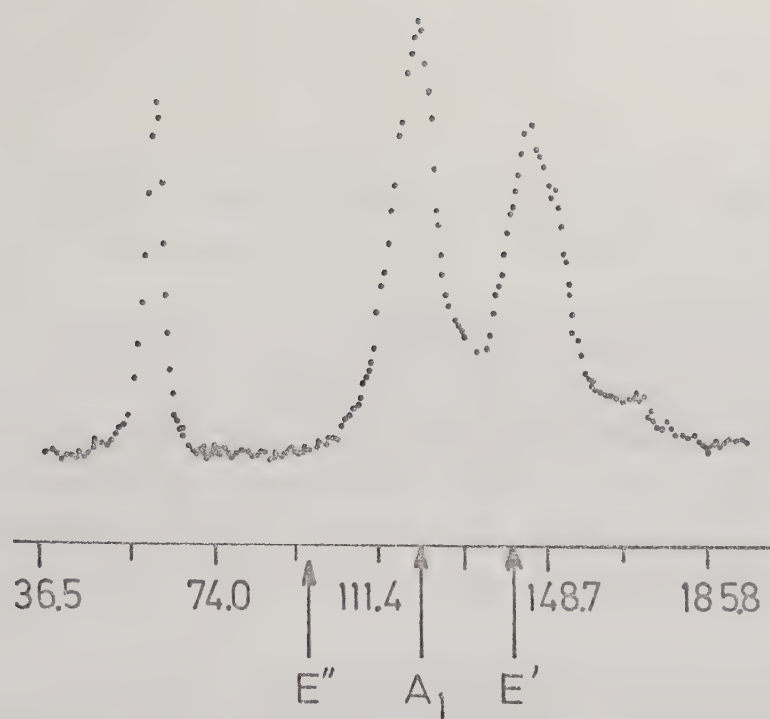
Le spectre Raman obtenu par Pine et Dresselhaus dans le tellure liquide est représenté sur la figure 11 (24). Une comparaison avec le spectre du tellure cristallin (les fréquences des modes du cristal sont indiquées par les flèches marquées respectivement E'' , A et E') montre que :

- Les modes A_1 et E' n'ont pratiquement pas changé. Ceci n'est pas déraisonnable, car ces modes correspondent surtout à des vibrations d'élongation des liaisons courtes d_1 , et on sait (d'après $g(r)$) que ces liaisons n'ont pas beaucoup changé par rapport à celles du cristal (leur longueur d_1 est presque la même : $2,9$ à $3\text{\AA}$ contre $2,85\text{\AA}$). Plus précisément, cette stabilité pourrait être le résultat d'une compensation entre 2 effets :

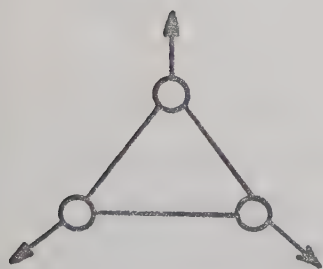
. par suite de l'augmentation de la proportion de liaisons courtes, la structure locale pourrait être plus résistante pour certaines compressions : cet effet pourrait dominer dans le cas du mode E' , qui passe de 142 à 146cm^{-1} .

. les liaisons d_1 sont quand même un peu moins fortes que dans

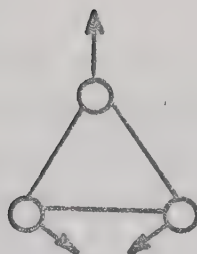
...



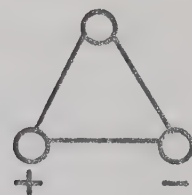
A_1



E'



E''



A_2

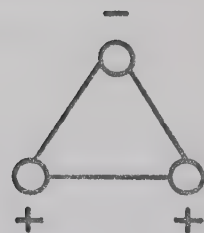
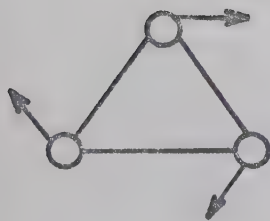


Fig II'

une structure "2 + 4" (léger allongement) : cet effet pourrait balancer le précédent dans le cas du mode A', qui reste à 120cm^{-1} .

- Le mode E" est complètement déplacé vers les basses fréquences : il passe de 92cm^{-1} à 62cm^{-1} . Ceci signifie que la structure locale résiste beaucoup moins bien à des cisaillements des liaisons courtes d_1 ; encore une fois, c'est bien ce qu'on attend qualitativement quand on passe d'une structure locale fortement anisotrope (2 + 4) à une autre plus isotrope (3 + 3), mais la nature exacte de ces modes mous dans la structure A7 reste à préciser.

- Le mode A_2 n'est pas actif en Raman : on ne peut donc pas savoir si les cisaillements entre "chaines" sont rendus plus difficiles par le brauchement des chaines. On pourrait espérer voir ce mode, ainsi que tous les autres, dans une expérience de diffraction inélastique de neutrons ; en fait, les spectres de Axman, Gissler et Springer (25) ne montrent aucune structure signalant des modes de vibration. Il se pourrait que cet effacement des structures vibrationnelles dans les spectres de neutrons soit dû à un élargissement trop considérable des pics associés ; en effet :

- . à cause du désordre du liquide, et du temps de vie limité de la structure (voir III B), les relations de dispersion des modes ne sont plus très bien définies ("smearing" ou "blurring"). L'élargissement correspondant des pics peut être assez important (par exemple les pics Raman du liquide sont à peu près 2 fois plus larges que ceux du solide)

- . les neutrons explorent toute la zone de Brillouin (et pas seulement les modes à vecteur d'onde nul, comme en optique) ; dans un échantillon non monocristallin, le vecteur d'onde q des modes observés n'est plus bien défini, et on n'observe de pics que si les branches sont assez plates (énergie peu dépendante du vecteur d'onde q). Il se pourrait que dans le tellure liquide, les branches optiques soient beaucoup moins plates que dans le solide (cela suggérerait que les modes sont moins "moléculaires", c'est à dire qu'on n'a plus de "chaines" indépendantes). Ceci expliquerait en particulier l'effacement du pic correspondant aux branches optiques haute fréquence (élongation des liaisons), qui serait difficilement explicable autrement.

- . les modes optiques basse fréquence et les modes acoustiques peuvent être masqués par l'élargissement Doppler (dû à la diffusion des atomes) de la distribution de vitesses incidentes.

En résumé, la diffusion Raman montre que le tellure liquide a une structure locale bien définie (existence de modes de vibration bien définis), mais que cette structure locale est différente de celle du solide (transformation du mode E"). Pour pouvoir identifier plus précisément les modes de vibration du tellure liquide, il faudrait :

- avoir une idée des fréquences des modes invisibles en Raman (I R, neutrons)
- faire un calcul des constantes élastiques associées à la structure A7.

B. TEMPS "LONGS" : DIFFUSION

On considère ensuite des échelles de temps pour lesquelles les relaxations de la structure sont importantes, c'est à dire des temps comparables aux temps de vie des liaisons. Dans ce cas, on observe des modes de relaxation de la structure locale, qui sont à l'origine de la diffusion des atomes et de la fluidité du liquide.

(α) Temps de vie de la structure locale

La structure locale "3 + 3" observée à partir de 500°C correspond à un état d'énergie potentielle plus élevée que la configuration "2 + 4", ou, plus exactement, à un puits de potentiel moins profond. En effet, à basse température (solide), c'est la structure "2 + 4" qui est stable. Les barrières de potentiel qui s'opposent à la rupture d'une configuration 3 + 3 sont donc plus faibles que celles associées à une configuration 2 + 4 ; ceci peut donner des temps de vie beaucoup plus courts pour les configurations 3 + 3, car ces temps de vie ont une dépendance exponentielle en fonction de la hauteur des barrières de potentiel.

(β) Diffusion

Potard et Kerlat (26) ont mesuré le coefficient d'autodiffusion D du tellure liquide par une méthode de traceurs. Quand on n'est pas trop très du point de fusion (c'est à dire dès que la structure locale 3 + 3 est vraiment dominante), il semble que D ne varie plus beaucoup avec la température (fig.12). Sa valeur est assez élevée et comparable à celles de beaucoup de métaux (27)

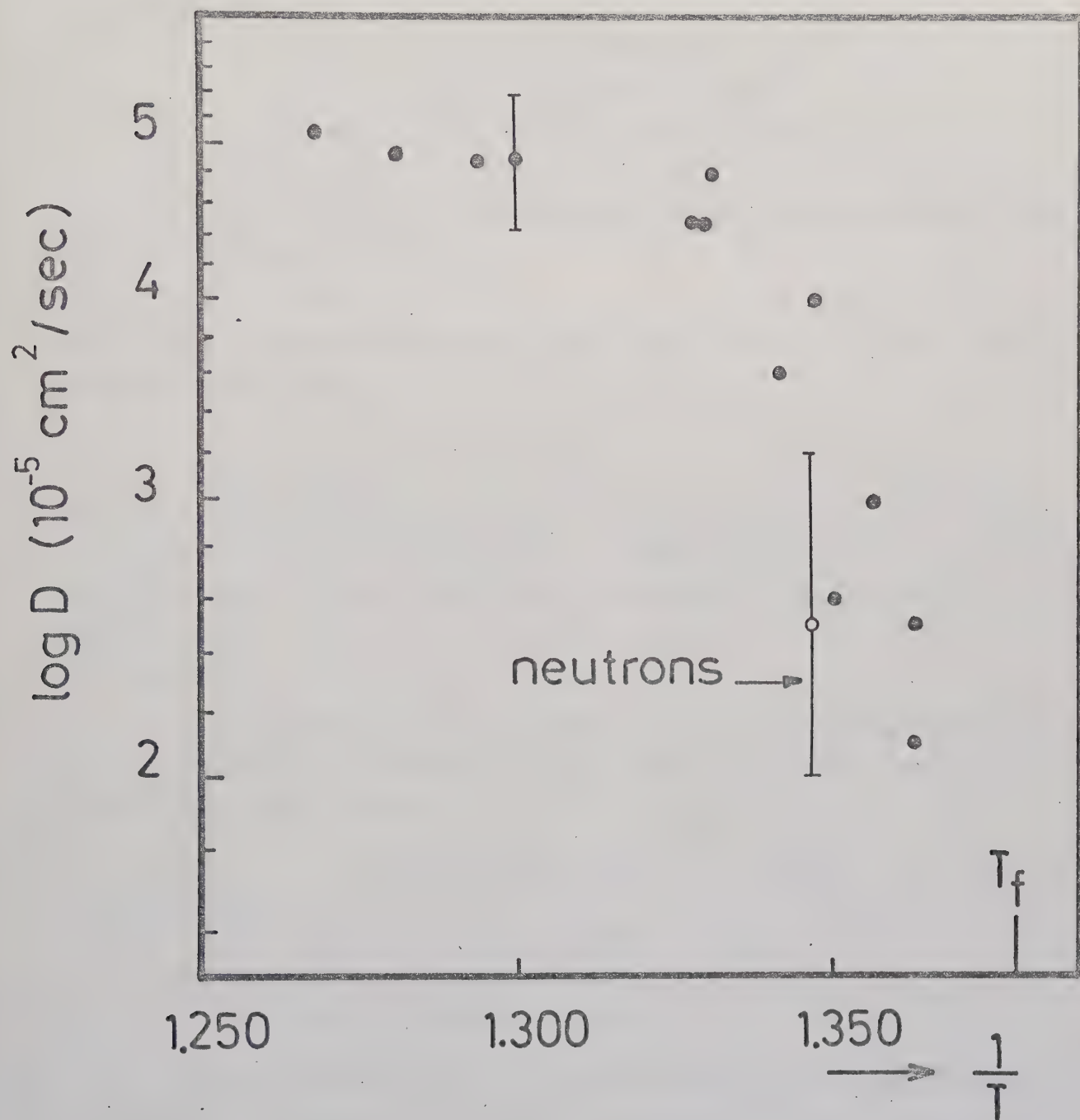


Fig 12

$$D \approx 5 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{sec}$$

à comparer avec :

$$\text{Sn} : D \approx 3,7 \times 10^{-5} \text{ à } 300^\circ\text{C} \text{ et } 2 \times 10^{-5} \text{ au point de fusion}$$

$$\text{Sb} : D \approx 2 \times 10^{-5} \text{ au point de fusion}$$

$$\text{Na} : D \approx 4 \times 10^{-5} \text{ au point de fusion.}$$

On peut relier ce coefficient de diffusion à une fréquence de saut $1/\tau$ pour un atome de tellure :

$$\bar{\ell}^2 = 6 D \tau$$

où $\bar{\ell}$ est la longueur moyenne d'un saut, c'est à dire une distance interatomique. On trouve ainsi :

$$\tau \approx 2,5 \times 10^{-12} \text{ sec}$$

On peut identifier cette fréquence de saut avec la "fréquence" de relaxation de la structure : ceci signifie que le temps de vie d'une configuration locale du type 3 + 3 est aussi de l'ordre de $2,5 \times 10^{-12}$ sec ; de tels temps de vie sont en fait assez courts, et vraiment typiques d'un bon liquide.

(γ) Viscosité

La viscosité du tellure liquide a un comportement assez semblable à celui du coefficient d'autodiffusion ; sa valeur est également faible et typique d'un bon métal liquide :

$$\eta \approx 1,5 \text{ cp vers } 500^\circ\text{C} \quad (28)$$

à comparer avec :

$$\text{Sn} : \eta = 1,75 \text{ cp à } T_f + 50^\circ\text{C}$$

$$\text{Sb} : \eta = 1,3 \text{ cp à } T_f + 50^\circ\text{C}$$

$$\text{Na} : \eta = 0,68 \text{ cp à } T_f + 50^\circ\text{C}$$

Cette faible valeur de la viscosité du tellure liquide est également expliquée par les relaxations très rapides des configurations locales ($\tau \approx 2,5 \times 10^{-12}$ sec d'après D).

(δ) Evolution en température

Quand on s'approche du point de fusion (en gros, en dessous de 500°C), le coefficient d'autodiffusion diminue rapidement, et la viscosité augmente. A 468°C , la mesure macroscopique de Kerlat et Potard donne $D = 2,6 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{sec}$,

...

en bon accord avec la détermination microscopique (neutrons) de Axmann, Gissler et Springer (25). Il semble raisonnable d'admettre que ces variations rapides de D et η sont un signe de la présence, en concentrations croissantes quand on s'approche de T_f , de sites à configuration locale $2 + 4$. En effet, chaque fois qu'un atome de tellure est "piégé" dans une configuration locale du type $2 + 4$, il est dans un puits de potentiel assez profond, et reste lié aux mêmes 2 voisins (d_1) pendant un temps qui peut être beaucoup plus long que les temps de vie des configurations locales $3 + 3$.

(ϵ) En résumé, les configurations locales du type $3 + 3$ correspondent à des puits de potentiel peu profonds, et des barrières de potentiel assez faibles ; elles ont donc des temps de vie très courts ($2,5 \times 10^{-12}$ sec), et donnent une viscosité faible et un coefficient d'autodiffusion grand.

Au contraire, les configurations du type "chaîne" ($2 + 4$) correspondent à des puits de potentiel plus profonds et à des barrières de potentiel plus élevées (29) ; leurs temps de vie sont probablement beaucoup plus longs, et elles produisent, au voisinage du point de fusion, une variation rapide de la viscosité et du coefficient d'autodiffusion.

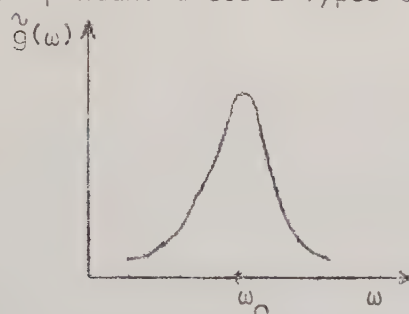
C. ENTROPIE

(α) Pourquoi le tellure liquide préfère-t-il, à partir de 500°C , une structure locale plus isotrope que celle du solide ? L'origine de cette transformation est certainement liée à une augmentation de l'entropie (c'est à dire du désordre) du liquide, mais la nature de ce désordre n'est pas claire au premier abord : on aurait pu penser qu'au contraire, en "branchant" les chaînes, c'est à dire en augmentant la proportion de liaisons courtes d_1 , on allait diminuer le nombre de configurations accessibles au liquide ! Cet argument est évidemment incorrect, car les sites à 3 liaisons courtes sont plutôt des points faibles de la structure ("mous" vis à vis de certains cisaillements). Il faut donc faire une analyse un peu moins hâtive, et essayer de voir quel est le désordre essentiel pour l'entropie du liquide. Par exemple, on pourrait se demander si l'entropie est dominée par le désordre à grande distance, ou par le désordre à courte distance, ou par le désordre local. Pour répondre à cette question, il faudrait faire une analyse en modes du désordre du système (par exemple une

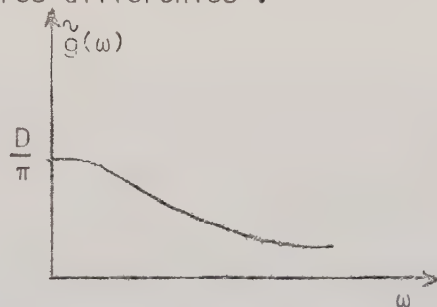
analyse en longueurs d'onde des déformations du liquide). Nous présentons maintenant quelques arguments naïfs qui tendent à indiquer dans quel sens on pourrait envisager une telle analyse.

(γ) Les discussions des § III A. et III B. suggèrent qu'on peut classer les déformations du liquide en 2 catégories : à haute fréquence, elles peuvent être analysées en modes de vibration, tandis qu'à basse fréquence, les mouvements du liquide sont plutôt des modes de diffusion.

Les densités spectrales (nombre de modes par unité de fréquence) correspondant à ces 2 types de modes sont très différentes :

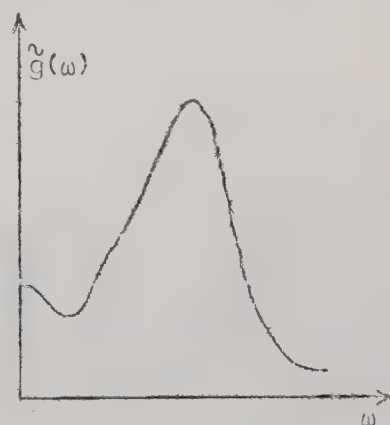


modes de vibration



modes de diffusion

La densité spectrale totale pour tous les mouvements du liquide (c'est la transformée de Fourier de la fonction d'autocorrélation des vitesses) peut être obtenue par diffusion inélastique de neutrons. Le dessin ci-contre représente cette fonction pour le sodium liquide (32).



Sentimentalement, on aimerait dire que dans le tellure liquide, $\tilde{g}(\omega)$ devrait être dominée d'une manière encore plus nette par les modes de vibration : la structure locale du tellure liquide est bien mieux définie que celle du sodium liquide, et les liaisons sont bien plus fortes dans le cas du tellure. Nous faisons donc l'approximation (assez barbare) qui consiste à négliger la contribution des modes de diffusion à $\tilde{g}(\omega)$ et à l'entropie du liquide (30). Dans un raisonnement plus sérieux, il faudrait évidemment estimer cette contribution à partir du coefficient de diffusion, et d'une éventuelle mesure de la fonction d'autocorrélation des vitesses aux neutrons.

On peut ensuite se persuader que l'entropie de vibration est dominée

par les modes de très courte longueur d'onde (c'est une somme sur tous les modes donc proportionnelle à q^3). Ces modes sont probablement très semblables à ceux d'un solide de même structure locale. De ce point de vue, la transformation $\text{Te}_2 + 4 \longrightarrow \text{Te}_3 + 3$ doit être liée à un accroissement du désordre de vibration, c'est à dire à une diminution de certaines constantes élastiques.

On arrive ainsi à une conclusion assez raisonnable : c'est que la transformation :



est tout à fait semblable à la transition $\alpha \rightarrow \beta$ de l'étain :



Dans les 2 cas, on a en effet une transition vibrationnelle (= liée à un accroissement du désordre de vibration par diminution de certaines constantes élastiques) qui fait passer à une phase haute température plus isotrope et plus "molle" (dans l'étain, on passe d'une phase semiconductrice, où chaque atome est lié à 4 voisins seulement par des liaisons covalentes très courtes, à une phase métallique où la 1ère sphère de coordination est formée de 4 atomes assez proches et 2 autres à peine plus éloignée, se rapprochant ainsi de l'environnement local d'une structure cubique simple).

(γ) L'ordre de grandeur de cet accroissement du désordre de vibration peut être estimé à partir de l'entropie de fusion du tellure. Cette entropie de fusion est en effet anormalement élevée ($S_f = 5,8 \text{ cal/mole/deg}$) par rapport à celle du sélénium ($S_f = 3 \text{ cal/mole/deg}$) qui correspond à l'installation du désordre entre les chaînes. Si on suppose que l'entropie de fusion du tellure est la somme d'une entropie de fusion sans changement de structure locale, et d'une entropie associée au changement de structure locale $\text{Te}_{2+4} \longrightarrow \text{Te}_{3+3}$ (31) et si on suppose que la première de ces 2 entropies est comparable à l'entropie de fusion du sélénium. (30), on obtient une estimation de l'accroissement d'entropie associée au changement de structure locale du tellure liquide :

$$\Delta S \begin{matrix} 3+3 \\ \uparrow \\ 2+4 \end{matrix} \approx 2,8 \text{ cal/mole/deg}$$

Cette entropie est comparable à celle associée à la transition $\alpha \rightarrow \beta$ de l'étain :

$$S \begin{matrix} \beta \\ \uparrow \\ \alpha \end{matrix} \approx 2 \text{ cal/mole/deg}$$

A partir de cette estimation, on peut se faire une idée des changements des constantes élastiques et des fréquences de vibration ; si toutes les fréquences

étaient déplacées de la même manière par la transition, on aurait :

$$\Delta S = 3R \log \frac{\nu_{2+4}}{\nu_{3+3}}$$

soit, avec le ΔS précédent : $\frac{\nu_{2+4}}{\nu_{3+3}} \sim 1,6$

Le spectre Raman (21) montre que la fréquence du mode de cisaillement E'' est effectivement déplacée dans cette proportion, mais que d'autres modes sont inchangés : autrement dit cette estimation de ΔS est un peu trop forte à moins que l'entropie du liquide soit dominée par de tels cisaillements.

(δ) En résumé, on a essayé de se persuader que le désordre dominant pour l'entropie du liquide était le désordre local de vibration, mais on a (un peu) escamoté l'analyse en modes qui aurait permis de justifier ce point. On arrive néanmoins à des conclusions qui ne semblent pas trop déraisonnables :

- la transformation de la structure locale du tellure :



est vraisemblablement une transition vibrationnelle analogue à la transformation $\alpha \longrightarrow \beta$ de l'étain (et à pas mal d'autres transitions solide $\longrightarrow$ solide)

- on peut estimer le ΔS associé à cette transition vibrationnelle à partir du déplacement de la fréquence de certains modes observés en Raman : on trouve un ΔS qui est du même ordre de grandeur que ce qu'on pourrait imaginer à partir de l'excès d'entropie de fusion du tellure (mais c'est seulement un accord sur les ordres de grandeur).

IV. ETATS ELECTRONIQUES

Cette présente une discussion élémentaire de la structure électronique du tellure liquide. On montre d'abord que l'existence d'une structure locale où chaque atome est relié à 3 voisins proches par des liaisons "covalentes" d_l avec un angle de liaison de 100° détermine la nature de la bande de valence et son remplissage par les électrons. On considère ensuite les états de conduction.

A. DESCRIPTION L C A O DES ETATS ELECTRONIQUES

L'existence d'un réseau de liaisons fortes suggère qu'on peut décrire les états électroniques responsables de ces liaisons par des orbitales liantes obtenues comme combinaisons linéaires d'orbitales atomiques hybrides (7). Dans cette description, le degré d'hybridation $s - p$ des orbitales atomiques peut être obtenu à partir de la connaissance de la structure locale (33) : prenant l'axe de symétrie de la structure locale comme axe z , nous écrivons les 3 orbitales de l'atome A (voir sur la figure 13) :

$$\psi_1 = \alpha S_A + \left(\frac{2}{3}\right)^{1/2} X_A - \left(\frac{1}{3} - \alpha^2\right)^{1/2} Z_A$$

$$\psi_2 = \alpha S_A - \left(\frac{1}{6}\right)^{1/2} X_A + \left(\frac{1}{2}\right)^{1/2} Y_A - \left(\frac{1}{3} - \alpha^2\right)^{1/2} Z_A$$

$$\psi_3 = \alpha S_A - \left(\frac{1}{6}\right)^{1/2} X_A - \left(\frac{1}{2}\right)^{1/2} Y_A - \left(\frac{1}{3} - \alpha^2\right)^{1/2} Z_A$$

où S_A est l'orbitale 5s de l'atome A, et X_A , Y_A , Z_A sont ses 3 orbitales 5p. L'angle de liaison, c'est à dire l'angle de ces orbitales, est fixé par α^2 , qui est la proportion de caractère s pour chacune de ces 3 orbitales hybrides : un angle de 109° signifierait une hybridation complète ($\alpha^2 = 0,25$), tandis que des orbitales p pures ($\alpha^2 = 0$) donneraient un angle de 90° . En fait, on peut déduire de $g(r)$ la valeur de cet angle de liaison (12) : on trouve $\theta = 100^\circ$, ce qui donne $\alpha^2 = 0,15$. Ainsi, les orbitales liantes sont essentiellement des orbitales 5p, avec 15% d'hybridation 5s.

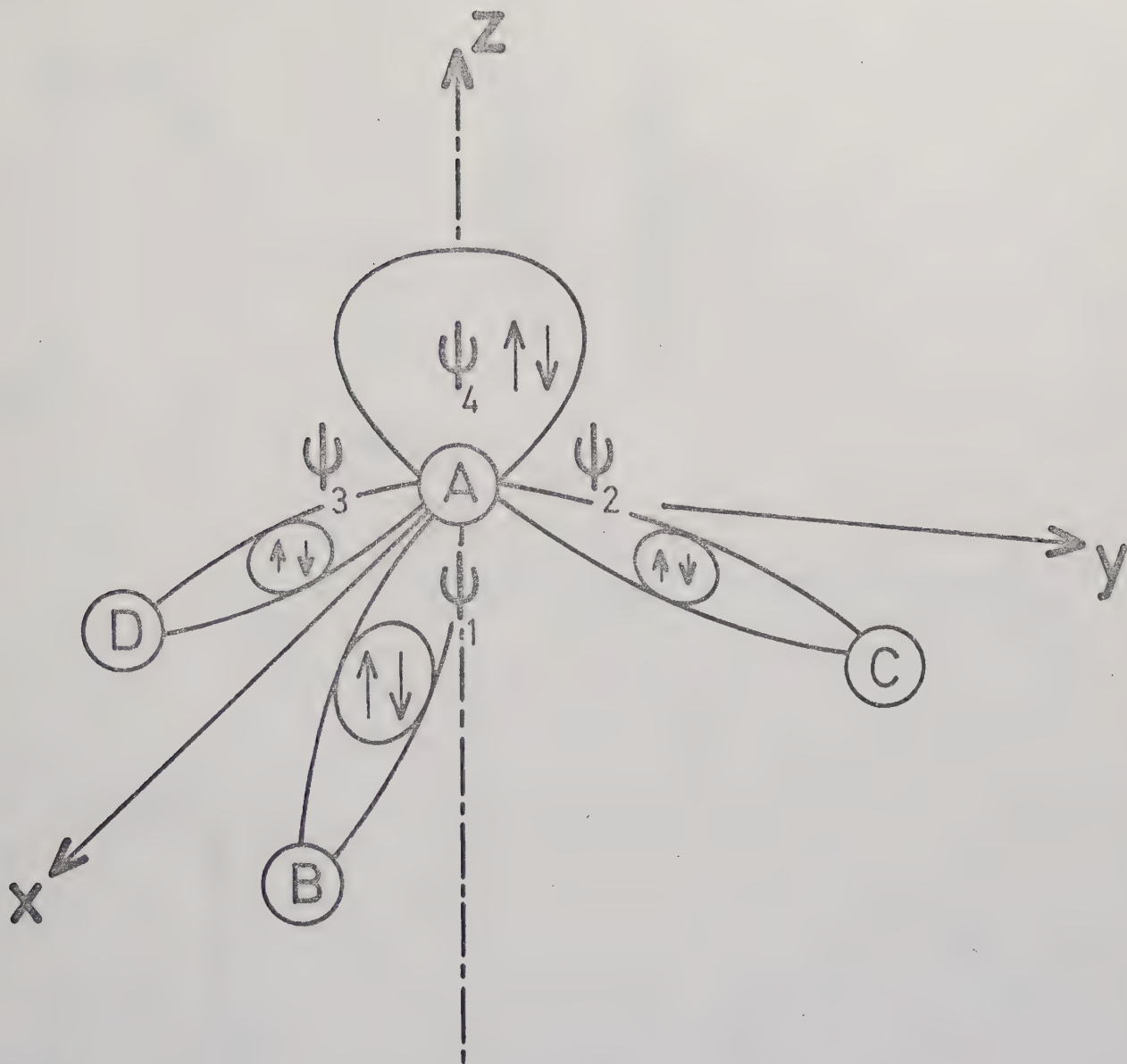


Fig 13'

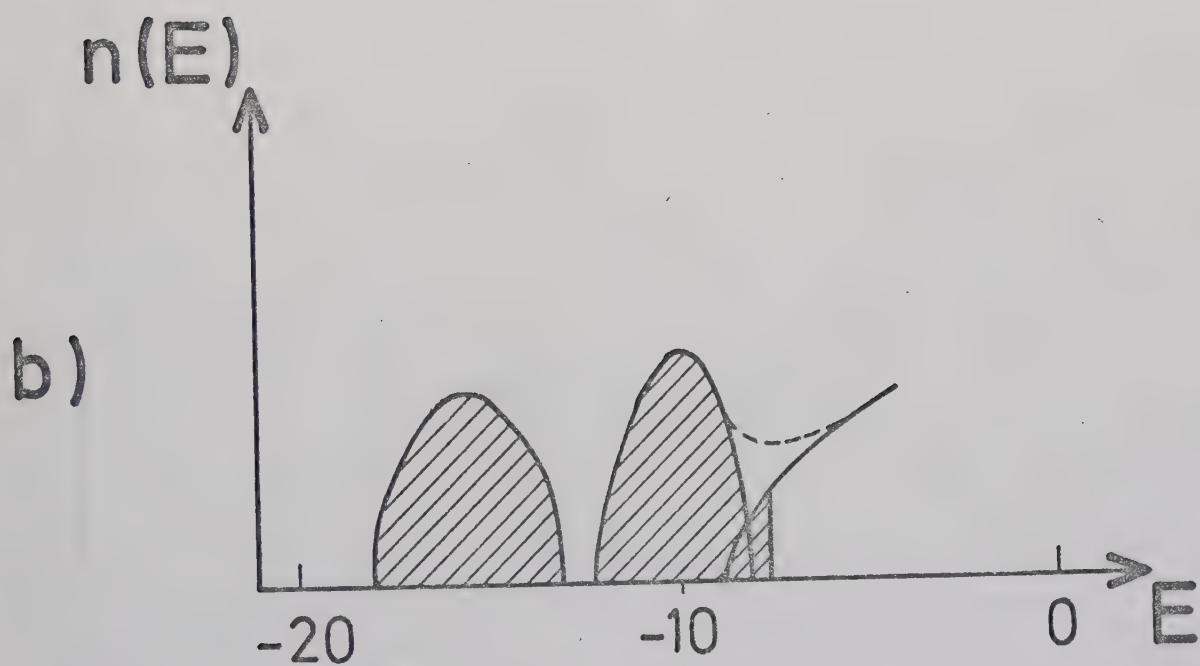
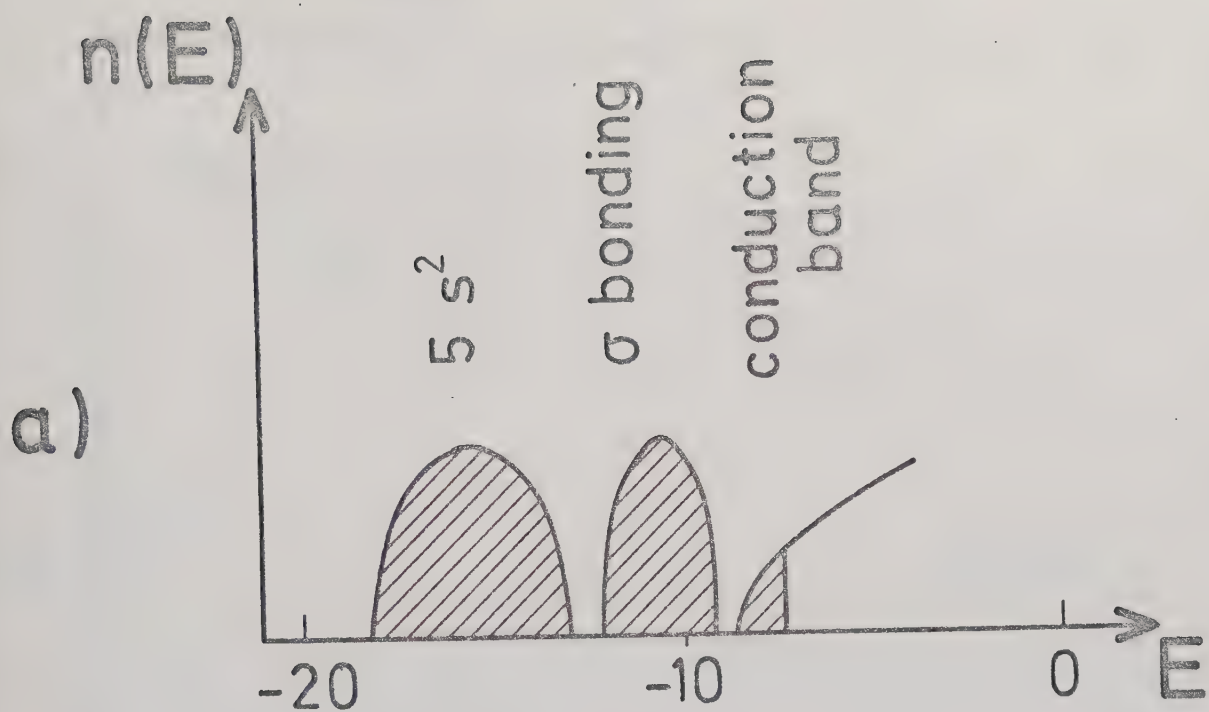


Fig 14'

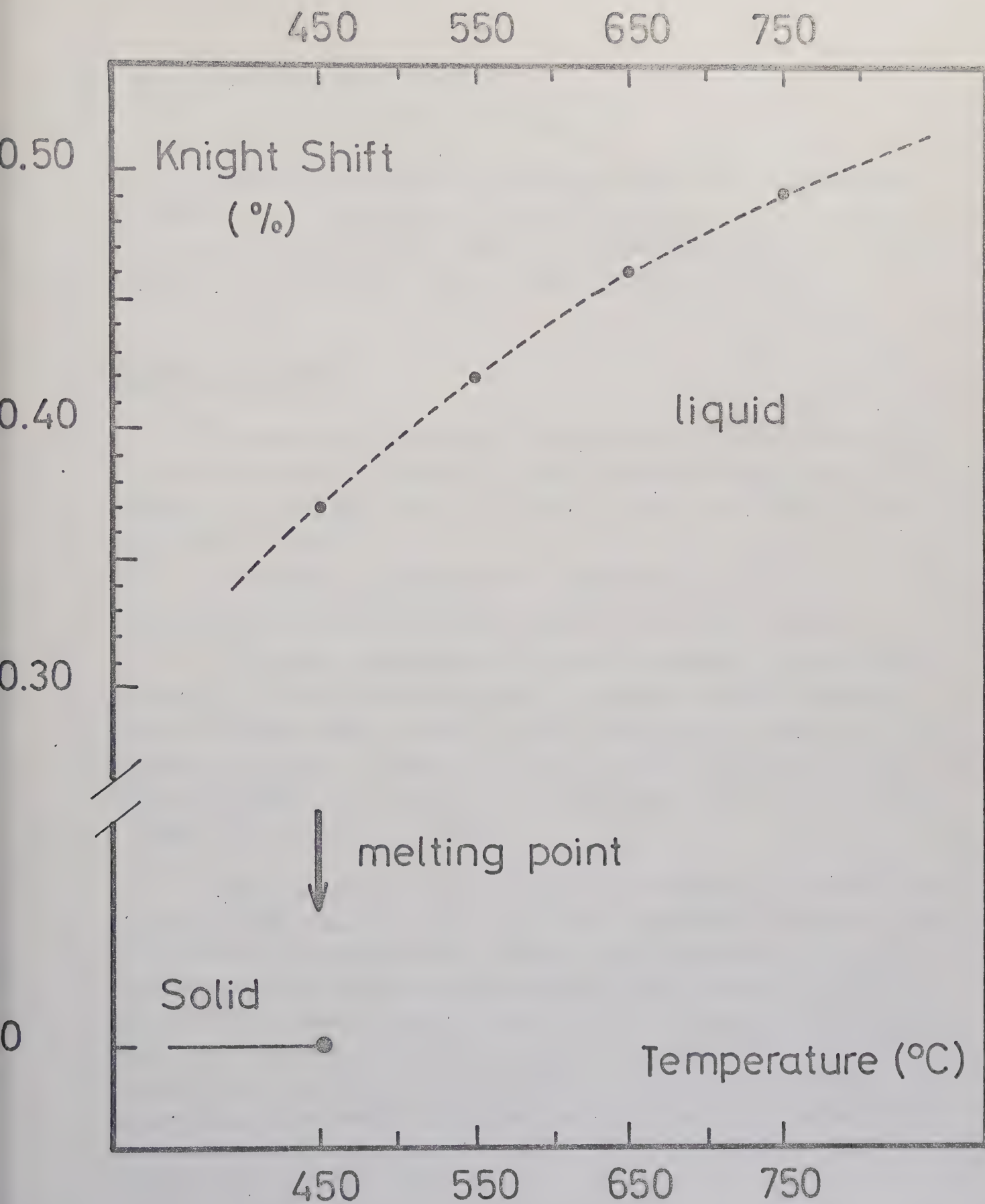


Fig 15'

La dernière orbitale est :

$$\psi_4 = (1 - 3\alpha^2)^{1/2} s_A + 3^{1/2}\alpha z_A$$

En fait, les états décrits par ψ_4 sont probablement moins mélangés aux états 5p que ne l'indique α (34). Ce sont plutôt des états un peu semblables à ceux de la paire $5s^2$ de l'atome libre, ne participant pas à la liaison, et assez profonds en énergie (10eV par rapport au niveau de Fermi).

B. REMPLISSAGE DES BANDES

Les combinaisons linéaires d'orbitales atomiques telles que ψ_1 , ψ_2 , ψ_3 , provenant de tous les atomes du liquide forment une bande d'états liants (liaisons σ) et une bande d'états antiliants. On remplit ces bandes de la manière suivante (fig.13) :

- 2 électrons par atome forment la "paire" $5s^2$ (ψ_4 ici)
- 3 électrons par atome sont placés sur les niveaux liants
- 1 électron par atome dans la bande de conduction, qui, dans notre description, est faite d'états antiliants. Clairement, ces états antiliants doivent se mélanger assez fortement avec des niveaux excités (6s...) de l'atome libre, et seraient bien mieux décrits dans un modèle d'électrons presque libres, leurs fonctions d'onde étant par exemple assimilées à des ondes planes orthogonalisées aux états de valence.

L'arrangement des bandes en énergie est montré sur la figure 14. Les propriétés électroniques du tellure liquide sont dominées par les états de conduction proches du niveau de Fermi ; comme la bande de conduction est en fait peu différente d'une bande d'électrons presque libres et assez bien délocalisés, il n'est pas étonnant que les propriétés électroniques du tellure liquide soient plutôt typiques d'un métal (conductivité importante (36), coefficient de Hall faible et négatif (36), forte densité d'états au niveau de Fermi (37)). Au contraire, les électrons plus profonds qui participent à la liaison (bande d'états liants " σ ") sont probablement assez fortement localisés sur les liaisons covalentes.

On voit aussi qu'un tel modèle est clairement de type "n" : la con-

duction est due à des électrons et non à des trous. Ce caractère est en accord qualitatif avec la constante de Hall (qui est négative) mais en conflit avec le pouvoir thermoélectrique, qui est positif. Ce problème est général pour de nombreux systèmes désordonnés (semiconducteurs amorphes ou liquides).

On pourrait finalement calculer l'énergie de liaison correspondant à une configuration du type "3+3" à partir de cette structure de bandes (c'est simplement $U = \int n(E)dE$). Il faudrait pour cela calculer le déplacement et l'élargissement des bandes associées au changement de structure $2+4 \longrightarrow 3+3$. A première vue, il semblerait que la structure de bandes de la configuration 3+3 corresponde à une situation énergétiquement peu favorable (promotion d'un électron par atome dans des orbitales antiliantes), et qu'on puisse expliquer ainsi la faible hauteur des barrières de potentiel associées à ces configurations.

C. VALEUR DE LA DENSITE D'ETATS AU NIVEAU DE FERMİ

On peut calculer la valeur $n(E_F)$ de la densité d'états au niveau de Fermi à partir de la mesure du Knight Shift (37), si on connaît :

- la probabilité de présence des électrons de conduction au voisinage des noyaux, c'est à dire la proportion de caractère Δ des fonctions d'onde de ces électrons.
- le renforcement par échange de la susceptibilité de spin des électrons de conduction.

Les valeurs de ce renforcement par échange sont de l'ordre de 2 pour de nombreux systèmes similaires ; pour le caractère Δ des fonctions d'onde, nous prenons celui qui a été déduit des angles de liaison, soit 15%. On trouve alors que la densité d'états au niveau de Fermi correspond à peu près à celle d'une bande d'électrons libres remplie avec 1 électron par atome, en accord avec le schéma des bandes représenté sur la figure 13a. Cette estimation est néanmoins un peu arbitraire, et la densité d'états $n(E_F)$ réelle pourrait être plus petite ou plus grande de 50%. En fait, si on calcule le nombre d'électrons remplissant la bande de conduction à partir de la valeur mesurée de la constante de Hall (dans un modèle d'électrons libres), on trouve 2,6 électrons par atome, soit une densité d'états $n(E_F)$ 1,4 fois plus forte.

Cet accroissement de $n(E_F)$ pourrait être produit par un recouvrement partiel des bandes de valence et de conduction, comme c'est le cas dans de nombreux matériaux (arsenic ...) possédant la structure A7 (figure 13b). La ligne pointillée de la figure 13b représente qualitativement l'effet du désordre structural du liquide sur la densité d'états.

La variation en température du Knight Shift est montrée sur la figure 14 ; entre le point de fusion et 750°C , sa valeur passe de 0,37% à 0,49%. Vraisemblablement, cette variation reflète surtout la dépendance en température de $n(E_F)$; en effet le caractère S des fonctions d'onde ne devrait pas beaucoup changer (l'angle des liaisons ne change pas dans cette gamme de températures) ; il est également peu probable que le renforcement par échange de la susceptibilité de spin varie. Il serait tentant de relier cette variation en température de $n(E_F)$ à l'évolution de la structure du liquide. Malheureusement :

- les gammes de températures correspondant, d'une part aux mesures de Knight Shift ($450-750^{\circ}\text{C}$) et d'autre part, aux déterminations de $g(r)$ ($575-1700^{\circ}\text{C}$) se recouvrent assez peu.

- même si on peut considérer le tellure liquide à basse température comme un mélange de "sites binaires" (configuration locale 2+4) et de "sites ternaires" (configuration locale 3+3), il n'est pas du tout évident que la densité d'états pour le mélange soit une supposition de celles des deux constituants.

V. CONCLUSIONS

A. EVOLUTION EN TEMPERATURE

La structure locale du tellure liquide est le résultat d'une compétition entre :

- des effets de potentiel, qui favorisent des configurations locales assez anisotropes
- des effets entropiques, qui stabilisent des configurations plus isotropes.

A basse température (liquide surfondu), les effets de potentiel dominent, et imposent des interactions fortement anisotropes entre les atomes du liquide. La structure locale est caractérisée par des corrélations fortes avec 2 voisins seulement, et faibles avec 4 autres. On observe donc une tendance des corrélations à être plutôt unidimensionnelles ; dans la limite (hypothétique) des basses températures, cette tendance aboutirait à la formation de chaînes.

A des températures plus élevées, on assiste à un branchement progressif des chaînes, qui conduit à la formation d'une structure localement bidimensionnelle ; plus précisément, on a des interactions fortes avec 3 plus proches voisins définissant localement un feuillet, faibles avec 3 autres appartenant au feuillet voisin. Cette structure est dominante dans toute la gamme de températures où le liquide est stable.

Enfin à très haute température, les corrélations deviennent encore plus isotropes : chaque atome a sa première sphère de coordination formée de 6 voisins équidistants (configuration cubique simple).

B. UNICITE DE LA STRUCTURE

Nous avons proposé, pour les températures intermédiaires ($500^{\circ}\text{C} < T < 1100^{\circ}\text{C}$), un modèle bien défini de la structure locale du tellure liquide

(configuration du type A7, avec 3 voisins proches à la distance d_1 et 3 autres plus éloignés à la distance d_2 , l'angle des liaisons courtes d_1 étant voisin de 97°). Est ce qu'on ne pourrait pas aussi bien décrire cette structure comme un mélange (alliage) de 2 types de configurations locales correspondant aux 2 structures extrêmes (basse et très haute température) ? Ce point est assez important : il s'agit en effet de savoir si l'entropie dominante pour le liquide est une entropie de mélange, ou bien si c'est une entropie locale associée aux déformations de la structure locale du liquide. Il faut donc examiner les diverses données expérimentales, pour voir si elles pourraient être aussi interprétées par un modèle de mélange.

- Les positions des pics de $g(r)$ sont voisines pour toutes les structures considérées, et ne permettent pas bien de distinguer entre elles. On peut cependant utiliser la variation en température du nombre de premiers voisins et de l'angle de liaison. En effet, dans un modèle de mélange, la configuration A7 (3 voisins à d_1 , angle de 97°) n'aurait aucun caractère spécial (elle ne correspondrait pas à un puits de potentiel). Le nombre de premiers voisins n_1 et l'angle de liaison θ n'auraient donc aucune raison d'avoir un palier en température pour des valeurs $n_1 \sim 3$ et $\theta \sim 97^\circ$. En fait, on trouve un palier très large (à peu près 600°) où n_1 reste peu supérieur à 3 et θ peu différent de 97° . Ce test serait néanmoins plus décisif si on avait des données à basse température (les autres propriétés du tellure suggèrent une "marche d'escalier").

- Si le liquide était un mélange, les spectres de vibration observés devraient être une superposition des spectres correspondant aux vibrations des 2 structures ; par exemple, dans un alliage AB, on devrait voir les vibrations des liaisons AA, AB et BB. En particulier, dans un modèle où on aurait des chaines très courtes terminées par des sites "cubiques", on devrait observer les 3 raies du spectre Raman des chaines, à des positions peu différentes de celles du solide, car les modes observés en Raman sont des modes internes des chaines. En fait, on observe un déplacement très important pour une raie, et plus faible pour une autre, mais rien qui signale la coexistence de configuration du type "chaîne" avec d'autres de type cubique.

- Un liquide fait de chaines très courtes terminées par des sites cubiques serait en fait un assez mauvais liquide (pour obtenir un nombre moyen

de premiers voisins de l'ordre de 3, il faudrait que la longueur moyenne des chaînes soit de l'ordre de 5 atomes). On constate d'ailleurs, près du point de fusion, que la production de tels embryons de chaînes a une influence assez dramatique sur le coefficient d'autodiffusion et sur la viscosité. Mais à partir de 500°C environ, le coefficient de diffusion change peu avec la température, et a une valeur typique d'un très bon liquide ; de même pour la viscosité.

Enfin, un liquide de chaînes très courtes serait un bien mauvais métal ; en effet, la structure électronique est essentiellement dominée par les configurations locales du type "chaîne" étaient dominantes, les propriétés électroniques devraient plutôt être celles d'un mauvais semiconducteur : niveau de Fermi, et vraisemblablement localisation des états voisins du gap. Ceci n'est pas observé en RMN, et il semble bien que les états électroniques au niveau de Fermi soient largement délocalisés (37).

C. CONSEQUENCES DE LA STRUCTURE ELECTRONIQUE DU TELLURE LIQUIDE

On peut interpréter, à partir de la structure de bandes proposée pour le tellure liquide, les aspects un peu surprenants de son comportement : la concentration d'une partie des électrons de valence sur des orbitales liantes correspondant aux liaisons σ est à l'origine de l'observation d'un réseau étendu de liaisons covalentes, et des vibrations de ce réseau ; les propriétés métalliques sont au contraire dues à des électrons presque libres situés dans la bande de conduction ; les temps de relaxation des différentes structures locales pourraient être estimées à partir des énergies des structures de bandes correspondantes.

D'une manière plus générale, on pourrait essayer de préciser la relation entre le caractère plus ou moins métallique de la structure de bandes, l'isotropie plus ou moins grande des interactions entre atomes, et la fluidité du liquide. En effet :

- des interactions (liaisons) très fortes sont nécessairement très anisotropes. Elles conduisent à une structure de bandes plutôt covalente, et à des configurations locales anisotropes ; d'autre part, les temps de vie de ces liaisons fortes sont très longs.

- des structures locales isotropes sont la conséquence d'interaction :

...

faibles (on peut alors les décomposer en potentiel de paires) ; les états électroniques sont assimilables à des états d'électrons presque libres se promenant dans un réseau de pseudopotentiels faibles ; d'autre part les temps de vie de ces liaisons faibles sont très courts.

La compétition entre ces 2 tendances se résoud dans le tellure liquide d'une manière assez classique (au moins dans le principe) : une partie des électrons de valence voit effectivement des potentiels très forts ; ils écrantent assez largement ces potentiels atomiques, de sorte que les électrons restant ne subissent plus que les effets de pseudopotentiels assez faibles.

D. DEVELOPPEMENTS EXPERIMENTAUX

On peut envisager plusieurs types d'expériences qui permettraient de faire une description plus précise du tellure liquide :

- la structure à basse température est encore hypothétique : des mesures de $g(r)$ entre le point de fusion et 600°C seraient essentielles.
- l'évolution en température des modes de vibration de la structure pourrait être précisée par des expériences de diffusion Raman et d'absorption infrarouge
- la dynamique de la structure pour les temps comparables aux temps de vie des liaisons (relaxation structurale) est certainement plus complexe . Actuellement, les résultats les plus importants sont les mesures du coefficient d'autodiffusion ; il se pourrait ainsi qu'une expérience de diffraction inélastique de neutrons soit intéressante (mesure de $\hat{g}(\omega)$?).
- enfin, il faudrait avoir des données plus exploitables sur la structure électronique (RPE, émission X ?)

Il se fit un abondant silence alentour, et la majeure partie du reste du monde se mit à compter pour du beurre.

(Boris Vian : L'écume des jours)

NOTES ET REFERENCES

- (1) Une bonne introduction à la physique des liquides est le petit livre de J.A.PRYDE "The liquid state" (Hutchinson, Londres, 1966)

Pour des développements plus complets, voir :

P.A. EGELSTAFF : "An Introduction to the liquid state" (Academic Press)

H.S. GREEN : "Molecular theory of fluids" (North Holland)

H.N.V. TEMPERLEY, J.W. ROWLINSON, G.S. RUSHBROOKE : "Physics of simple liquids" (North Holland)

- (2) Pour la structure de l'eau, voir par exemple la suite des articles de G.E. WALRAFEN
 J. Chem Phys. 50, 567 (1969)
 " " " 50, 560 (1969)
 " " " 48, 247 (1968)

- (3) L. PAULING : "The nature of the chemical bond" (Cornell)

- (4) P. GROSSE : "Die Festkörpereigenschaften von Tellur" (Springer 1969)

- (5) Les attractions entre chaînes ne sont vraiment du type Van der Waals que pour le soufre. Pour le sélénium, et surtout pour le tellure, elles ressemblent beaucoup plus à des liaisons métalliques correspondant au recouvrement des orbitales d'atomes situés sur des chaînes voisines (voir I C (γ))

- (6) A. Von HIPPEL : J Chem Phys. 16, 372 (1948)

- (7) J.C. SLATER et G.F. KOSTER : Phys. Rev. 94, 1498 (1954)

- (8) J.R. REITZ : Phys. Rev. 105, 1233 (1957)

- (9) M. HULIN : J. Phys. Chem. Solids 27, 441 (1966)
 Ann. Phys. (Paris) 8, 647 (1963)

- (10) Cette description est un peu trop simplifiée pour être correcte; en fait, il vaudrait mieux dire que (8) :

- les orbitales p du cristal obtenues sont séparées en 3 bandes :
 - . une bande d'états "non liants" centrée sur la position des niveaux atomiques p

- une bande d'états liants située en énergie à $-\sigma$
- une bande d'états antiliants située en énergie à $+\sigma$

- π donne la largeur des bandes.

(11) W. GISSLER, A. AXMANN, T. SPRINGER : Proc. Conf. on Inelastic Scattering of Neutrons, IAEA, Vienne 1968, vol. II

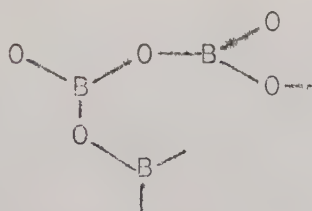
(12) G. TOURAND et M. BREUIL : - C.R. Acad. Sci. Paris 1970, série B 270, 109
- à paraître au Journal de Physique

(13) M. BREUIL et G. TOURAND : J. Phys. Chem. Solids 31, 549 (1970)

(14) Les angles des liaisons peuvent être déduits des positions des pics, à condition qu'on ait un modèle de la structure.

(15) B. CABANE et J. FRIEDEL : Journal de Physique 32, 73 (1971)

(16) On connaît quelques liquides covalents où les corrélations locales sont "bidimensionnelles" ou "planaires". Ce sont de très mauvais liquides (viscosité très élevée). Un bon exemple est B_2O_3 :



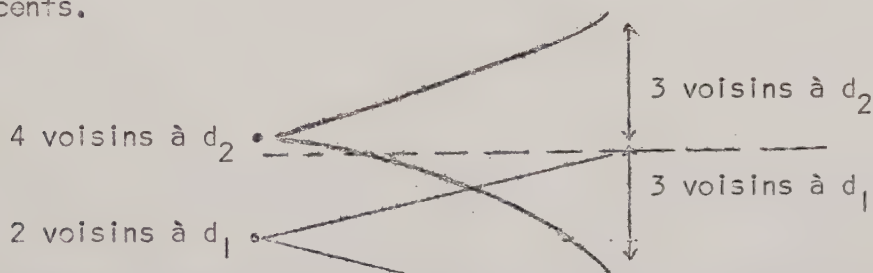
(17) Il reste encore 2 atomes situés à la distance d_3 (figure 9), qui est devenue maintenant la distance entre plans. Dans la structure en chaînes comme dans celle en feuillet, on a donc les mêmes 8 atomes dans le 3ème pic de $g(r)$

(18) En fait, les interactions entre chaînes sont tellement fortes dans le tellure liquide que les "chaînes" seraient complètement corrélées les unes avec les autres. Un tel liquide serait probablement intrinsèquement instable (pas de barrière de potentiel empêchant la nucléation de la phase solide), et il est probable qu'on ne puisse pas le produire en surfondant le tellure.

(19) J.C. PERRON : Thèse, publiée partiellement dans :

- C.R. Acad. Sc. Paris, 258, 4698 (1964)
- Adv. in Phys. 16, 657 (1967)
- Revue de Physique Appliquée 5, 611 (1970)

(20) Un argument dû à P. GROSSE suggère que le désordre thermique associé aux vibrations d'élongation des liaisons tendrait à favoriser une structure de symétrie locale plus élevée (3 voisins à d_1 + 3 à d_2) par rapport à une autre plus anisotrope (2+4). En effet, quand les amplitudes de vibration augmentent, il est de plus en plus fréquent qu'un des voisins situés à d_2 "tombe" dans le puits de potentiel situé à d_1 ; l'inverse est moins probable, car les voisins situés à d_1 ont des amplitudes de vibration beaucoup moins grandes. Ceci suppose que la configuration avec 3 voisins à d_1 et 3 à d_2 est un puits de potentiel : c'est vrai si les 3 voisins à d_1 sont adjacents.



Cet effet est probablement moins important que celui des modes de cisaillement.

(21) A.S. PINE et G. DRESSELHAUSS : à paraître

(22) M. HULIN : Ann. Phys. (Paris) 8, 647 (1963)

R. GEICK, U. SCHRODER, J. STUKE : Phys. Stat. Sol. 24, 99 (1967)

R. GEICK, U. SCHRODER dans "Physics of Selenium and Tellurium (Pergamon)

G. LUCOVSKY, i.bid.

P.M. POWELL et P. MARTEL : proc. 10th Int. Conf. Phys. Semiconductors (1970)

B.M. TORRILE : Solid State Comm. 8, 1899 (1970)

voir aussi (11), (4) et (21)

(23) Si on décrit la structure du tellure cristallin comme une structure cubique distordue, le mode E' provient directement de la branche longitudinale du spectre de phonons du réseau cubique simple, tandis que les autres (A_1 , A_2 , E'') dérivent d'une transformation de ses modes transverses.

(24) En fait, l'état liquide du tellure a été produit dans cette expérience par la focalisation du faisceau laser sur une très petite surface. En diminuant la puissance

du laser, PINE et DRESSELHAUS observent une phase "vitreuse" dont le spectre est identique à celui du liquide ; le fait que ce verre ne recristallise pas à température ambiante est plus ou moins inexplicable.

- (25) A. AXMANN, W. GISSLER, T. SPRINGER : "Faraday discussion on the vitreous state" Bristol 1970
Voir aussi (11)
- (26) C. POTARD et KERLAT : communication privée (Département de Métallurgie - CENG - 38 - GRENOBLE).
- (27) Les liaisons dans le tellure liquide sont plus fortes que dans les métaux liquides usuels. A première vue, ceci suggérerait une viscosité plus élevée. Mais le nombre de liaisons à rompre pour un saut est plus faible, et surtout, comme la structure est moins compacte, la diffusion est plus facile (plus de "volume libre")
- (28) V. GLAZOV, S. CHIZHEVSKAYA, N. GLAGOLEVA : "Liquid Semiconductors" Plenum 1969
- (29) On pourrait estimer les profondeurs des puits de potentiels correspondant aux différentes configurations à partir des structures électroniques correspondantes (voir 4)
- (30) Cette omission de la contribution des modes de diffusion à l'entropie est peut être à l'origine des difficultés qu'on a pour comparer l'entropie de vibration à l'entropie de fusion (soustraire l'entropie de fusion du Selenium à celle du tellure n'est pas un bon procédé pour cela)
- (31) G. URBAIN et E. ÜBELACKER : Adv. Phys. 16, 429 (1967)
- (32) P.A. EGELSTAFF voir (1)
- (33) I. CHEN et T.P. DAS : J. Chem. Phys. 45, 3526 (1966) voir aussi (3)
- (34) La valeur calculée de α ($\alpha^2 = 0,15$) indique que cette orbitale devrait pourtant avoir 45% d'hybridation p ; ceci semble un peu exagéré, car les niveaux 5s de l'atome libre sont 10eV plus bas que ses niveaux 5p(35). Il semble plus raisonnable d'imaginer que les niveaux 5s sont moins mélangés aux niveaux 5p que ne l'indi-

que α , et restent nettement plus profonds que les orbitales liantes. Ceci pourrait signifier que le caractère Δ partiel des orbitales liantes est du aussi à un mélange avec les niveaux 6s.

(35) F. HERMAN et H. SKILMAN : "Atomic structure calculations" (Prentice Hall 1963)

(36) Y. TIECHE et A. ZAREBA : Phys. Kondens.Materie 1, 402 (1963)

J.E. ENDERBY et L. WALSH : Phil Mag 14, 991 (1966)

J.C. PERRON (19)

(37) B. CABANE et C. FROIDEVAUX : Physics Letters 29A, 512 (1969)

D. BROWN, D.S. MOORE, E.F.W. SEYMOUR : Phil Mag 24, 1249 (1971)

La comparaison du T_1 et du Knight Shift permet de dire si les états électroniques au niveau de Fermi sont plus ou moins bien délocalisés (W.W. WARREN J. Non Crystalline Solids 4, 418 (1970)). Dans le cas du tellure, le T_1 est peu différent de ce qu'on attendrait pour des électrons presque libres et bien délocalisés.

